

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

# **DOKTORI ÉRTEKEZÉS**

**Osvald Máté**

**Szeged**

**2020**





**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**  
**TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR**  
**KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA**

**Geotermikus rezervoárokból történő fémkioldás  
laboratóriumi vizsgálata, különös tekintettel a  
volfrámra**

**Investigating metal leaching potential under geothermal reservoir circumstances,  
with special focus on tungsten**

**DOKTORI ÉRTEKEZÉS**

**KÉSZÍTETTE**  
**Osvald Máté**

**TÉMAVEZETŐ**  
**Dr. habil. Szanyi János**  
egyetemi adjunktus

**Szeged**  
**2020**



# TARTALOMJEGYZÉK

Ábrajegyzék .....	7
Táblázatok listája .....	10
1. Bevezetés .....	1
2. Geotermikus energia.....	5
2.1. Mesterséges földhőrendszerek .....	9
2.1.1. Hidraulikus repesztés.....	9
2.1.2. Rétegcsúsztatás .....	10
2.1.3. Ciklikus rezervoárstimuláció .....	10
2.1.4. Kémiai stimuláció .....	12
2.1.5. Termikus stimuláció .....	12
2.2. Közvetlen hőellátás .....	13
2.3. Kapcsolt villamosenergia- és hőtermelés.....	15
3. Alkalmazott módszerek és felhasznált anyagok .....	18
3.1. Batch rendszerű mérések kísérleti összeállítása.....	19
3.2. Folyamatos áramlású reaktor kísérleti összeállítása .....	21
3.3. A kísérletekben vizsgált szilárd minták .....	23
3.4. Reagensek .....	26
3.5. Fluidumminták és kémiai elemzésük .....	28
4. Laboratóriumi kioldási kísérletek .....	30
4.1. Batch kísérletek .....	30
4.1.1. Kioldási kísérletek ioncserélt vízzel .....	31
4.1.2. Kioldási kísérletek ecetsavval.....	33
4.1.3. Kioldási kísérletek ásványi savval.....	35
4.2. Átfolyásos kísérletek .....	39
4.2.1. Kioldási kísérletek ioncserélt víz oldószerrel .....	40
4.2.2. Kioldási kísérletek ecetsav oldószerrel.....	41
4.3. A mérési eredmények értelmezése .....	43
4.3.1. Különböző oldószerek összehasonlítása.....	44
4.3.2. Batch kísérletek időbeli változása .....	48
4.3.3. Átfolyásos kísérletek időbeli változása .....	49
4.3.4. Batch és átfolyásos kísérletek összehasonlítása .....	52
5. Volfrám kioldhatóságának vizsgálata volfrámtartalmú mintákból .....	55
5.1. Scheelit oldhatóságának in situ vizsgálata ioncserélt víz oldószerrel ...	57

5.2.	Ferberit oldhatóságának in situ vizsgálata ioncserélt vízzel .....	59
5.3.	Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének oldhatóságának in situ vizsgálata ioncserélt vízzel .....	61
5.4.	Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének oldhatóságának in situ vizsgálata ecetsavval .....	63
5.5.	Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének oldhatóságának in situ vizsgálata ásványi savval .....	65
5.6.	Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének oldhatóságának in situ vizsgálata 0,1 M koncentrációjú nátrium-hidroxiddal .....	66
5.7.	Az adatok értelmezése geokémiai modell segítségével .....	69
5.7.1.	Koncepcionális geokémiai modell.....	70
5.7.2.	Modellparaméterek .....	72
5.7.3.	A geokémiai modellezés eredményei .....	74
5.7.4.	Az eredmények lehetséges magyarázatai .....	80
5.7.5.	Egyéb folyamatok, tényezők .....	85
6.	Következtetések.....	87
6.1.	Megvalósíthatóság.....	88
7.	Összefoglalás .....	92
8.	Summary .....	95
	Köszönetnyilvánítás .....	99
	Irodalomjegyzék.....	100
	Függelék.....	109

## ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra: Egy kombinált hő-, áram- és fémtermelő erőmű sematikus folyamatábrája .....	2
2. ábra: Linal diagram .....	6
3. ábra: Egy mesterséges földhőrendszer .....	8
4. ábra: Ciklikus rezervoárstimulációs koncepciók .....	11
5. ábra: Egy ideális kaszkádszisztéma sematikus ábrája .....	14
6. ábra: A hódmezővásárhelyi geotermikus kaszkád rendszer sematikus rajza .....	15
7. ábra: A kísérletek során alkalmazott batch reaktorok sematikus ábrája (balra) és fényképe (jobbra) .....	20
8. ábra: A laboratóriumi mérések során használt átfolyásos rendszerű EHPV reaktor (balra), hőmérsékletvezérlő panel (jobb felül) és HPLC pumpa (jobb alul) .....	22
9. ábra: A kioldási vizsgálatokban használt minta röntgen-pordiffraktogramja .....	26
10. ábra: Ioncserélt vízzel, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 670 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közet elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent .....	32
11. ábra: Ioncserélt vízzel, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 670 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közet elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent .....	33
12. ábra: Ecetsavval, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 720 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közet elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent .....	34
13. ábra: Ecetsavval, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 720 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közet elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent .....	34
14. ábra: Ecetsavval, 150 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 1000 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori (balra) és kritikus (jobbra) elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közet elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent .....	35
15. ábra: Ásványi savval, 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közet elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.....	36
16. ábra: Ásványi savval, 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közet elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.....	37

17. ábra: Ásványi savval, 100 °C és 200 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 és 530 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent ..... 38
18. ábra: Ásványi savval, 100 °C és 200 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 és 530 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent ..... 38
19. ábra: A gyakori elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 200 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ioncserélt vízzel való, rendre 52, 48 és 25 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent ..... 40
20. ábra: A kritikus elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 200 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ioncserélt vízzel való, rendre 52, 48 és 25 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent ..... 41
21. ábra: A gyakori elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 250 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ecetsavval való, rendre 36, 37, 42, 27, 38 és 48 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent ..... 42
22. ábra: A kritikus elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 250 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ecetsavval való, rendre 36, 37, 42, 27, 38 és 48 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent ..... 43
23. ábra: Különböző fluidumok gyakori elemek mobilizációjára gyakorolt hatása a HTLMix szilárd mintából, batch reakció során ioncserélt vízzel (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 670 óra hosszáig), ecetsavval (150 °C hőmérsékleten, 200 bar nyomáson 1000 óráig) és ásványi savval (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 530 óráig)..... 45
24. ábra: Különböző fluidumok kritikus elemek mobilizációjára gyakorolt hatása a HTLMix szilárd mintából, batch reakció során ioncserélt vízzel (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 670 óra hosszáig), ecetsavval (150 °C hőmérsékleten, 200 bar nyomáson 1000 óráig) és ásványi savval (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 530 óráig)..... 45
25. ábra: A HTLMix szilárd mintából 0,13 M koncentrációjú ásványi savval, 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomás alatt batch reaktorban előállított fluidumminta különböző elemeinek koncentrációja rendre 70 óra, 290 óra és 770 óra reakció után ..... 48



26. ábra: A HTL322 szilárd mintából ioncserélt vízzel, 200 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomás alatt átfolyásos rendszerű reaktorban előállított fluidumminta különböző elemeinek koncentrációja rendre 36 perc, 84 perc és 119 perc reakció után .....	50
27. ábra: Összehasonlító diagram az egyes mintákban észlelt gyakori elemek koncentrációjáról. Az ábrázolt értékek ppm mértékegységűek.....	52
28. ábra: Összehasonlító diagram az egyes mintákban észlelt kritikus elemek koncentrációjáról. Az ábrázolt értékek ppb mértékegységűek.....	54
29. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ioncserélt víz reakciója után .....	58
30. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban ferberit és ioncserélt víz reakciója után .....	60
31. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és ioncserélt víz reakciója után .....	62
32. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és 0,1 M koncentrációjú ecetsav reakciója után.....	64
33. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és 0,013 M koncentrációjú ásványi sav reakciója után.....	66
34. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és 0,1 M koncentrációjú nátrium-hidroxid reakciója után .....	68
35. ábra: Koncepcionális geokémiai modell.....	71
36. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása ioncserélt vízzel történő reakció esetén .	76
37. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása ecetsavval történő reakció esetén .....	77
38. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása ásványi savval történő reakció esetén....	78
39. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása nátrium-hidroxiddal történő reakció esetén .....	79
40. ábra: A vas Pourbaix-diagramja .....	80
41. ábra: A ferberit oldódása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen ioncserélt vízzel.....	81
42. ábra: A hematit mennyiségének alakulása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen ioncserélt vízzel .....	82
43. ábra: A volfrámsav keletkezése 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen ásványi sav oldószerrel .....	83
44. ábra: A magnetit mennyiségének alakulása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen nátrium-hidroxid oldószerrel ...	84
45. ábra: A hematit mennyiségének alakulása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen nátrium-hidroxid oldószerrel ...	84
46. ábra: Különböző energiaforrások értékelésére alkalmas szempontrendszer .....	90

## TÁBLÁZATOK LISTÁJA

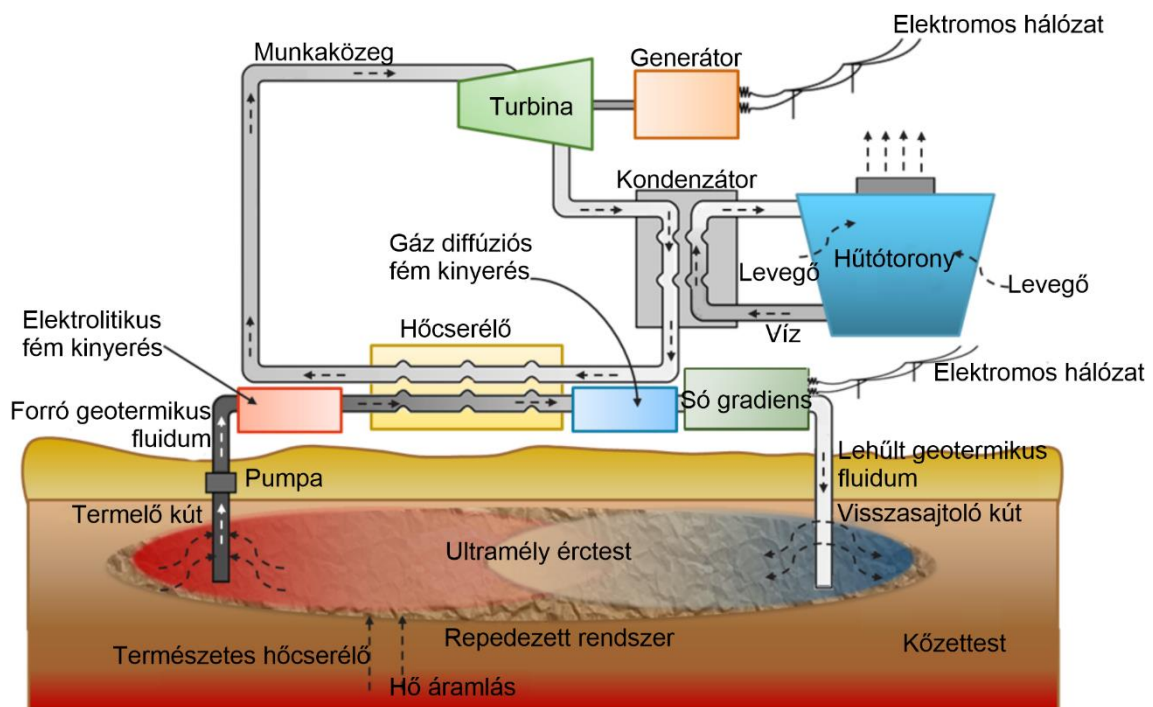
1. táblázat: A vizsgált kőzetminták származása és ásványos összetétele .....	24
2. táblázat: Az XRPD méréseknél alkalmazott paraméterek .....	25
3. táblázat: A kioldásos kísérletek során használt szilárd minták, fluidumok és fizikai paraméterek összegzése.....	28
4. táblázat: Az egyes víz-kőzet kölcsönhatás fizikai tulajdonságai a batch kísérletek során .....	31
5. táblázat: Az átfolyósos rendszerű EHPV reaktorban folytatott egyes víz-kőzet kölcsönhatás fizikai tulajdonságai.....	39
6. táblázat: A legjelentősebb volfrámtartalmú ásványok.....	56
7. táblázat: Scheelit és ioncserélt víz egyes kioldási reakcióinak fizikai paraméterei és eredményei .....	57
8. táblázat: Ferberit és ioncserélt víz egyes kioldási reakcióinak fizikai paraméterei és eredményei .....	59
9. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és ioncserélt víz egyes kioldási reakcióinak fizikai paraméterei és eredményei .....	61
10. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és 0,1 M koncentrációjú ecetsav egyes kioldási reakcióinak fizikai paraméterei és eredményei .....	63
11. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és 0,013 M koncentrációjú ásványi sav egyes kioldási reakcióinak fizikai paraméterei és eredményei.....	65
12. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és 0,1 M koncentrációjú nátrium-hidroxid oldat egyes kioldási reakcióinak fizikai paraméterei és eredményei.....	67
13. táblázat: A geokémiai modell bemeneti fázisai .....	74
14. táblázat: A geokémiai modellben alkalmazott oldószerek fő paraméterei .....	74
15. táblázat: A geokémiai modellezés alapján kapott volfrámkoncentráció az egyes laboratóriumi kísérletnek megfelelő körülmények között.....	75
16. táblázat: A 300 °C hőmérsékleten futtatott modellek néhány fizikai tulajdonságai a kezdeti és a végső állapotban .....	81

## 1. BEVEZETÉS

A növekvő népesség és az átlagos életszínvonal emelkedése miatt a Föld nyersanyagainak felhasználása drasztikus mértékben emelkedik. Az ehhez kapcsolható nagyobb energiaigény együtt jár az üvegházhatást okozó gázok kibocsátásának emelkedésével (Jian-Bin et al., 2012). A legjelentősebb hatású üvegházhatást okozó gázok a vízgőz ( $\text{H}_2\text{O}$ ), a metán ( $\text{CH}_4$ ), a szén-dioxid ( $\text{CO}_2$ ), az ózon ( $\text{O}_3$ ) és a halogénezett szénhidrogének (CFC) (Dunne et al., 2013). Ezen gázok egy része kezdetben természetes úton képződtek és jutottak a légkörbe. Az általuk elnyelt és kibocsátott sugárzás következménye a természetes üvegházhatás, mely felmelegítette a Föld atmoszféráját, lehetővé téve az élethez szükséges körülmények kialakulását. Az emberi aktivitás, elsősorban a további üvegházhatást okozó gázok kibocsátása és a fosszilis tüzelőanyagok, üzemanyagok elégetése a természetes üvegházhatáshoz hozzáadódva globális felmelegedéshez vezet (Idso, 1998). Emiatt bolygónk egyre nagyobb része válik lakhatatlanná, növénytermesztésre kevésbé alkalmassá, csökkennek az ivóvíz készletek és gyakoribbak a szélsőséges időjárási események. Az antropogén befolyáshoz leginkább köthető üvegházhatást okozó gáz a  $\text{CO}_2$ , így légköri koncentrációjának csökkentése elemi érdek. Ennek kézenfekvő módja a fosszilis eredetű primer energiahordozók használatának visszaszorítása, megújuló energiaforrásokkal történő kiváltással. Magyarországon a geotermikus energia hasznosításának növelése kitüntetett szerepet játszhat ebben a folyamatban.

Az Európai Unió 2030-as céljai között szerepel a megújuló- és alternatív energiaforrások kutatása, kiaknázásuk technológiai fejlesztése és alkalmazásuk népszerűsítése mind a növekvő energiaigény emisszió növelése nélkül történő kielégítése, mind az energiafüggőség csökkentése céljából (Európai Bizottság, 2014). A Horizont 2020 keretprogram részeként nyert támogatást az „Integrált hő- és elektromos energiatermelés, valamint fémkinyerés ultra-mély ércetekből” (angolul: Combined Heat, Power and Metal Extraction, rövidítve: CHPM2030) című pályázati együttműködés. A projektnek 10 országból 12 konzorciumi tagja volt, köztük a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéke, ennek a kutatói csapatnak voltam tagja én is. A CHPM2030 projekt a geotermikus energia komplex hasznosításához új technológiai kidolgozását tűzte ki célul, mely egyetlen összekapcsolt folyamatban valósít meg hő-, áram- és fémtermelést. A projekt során kidolgozottak szerint, meghatározott összetételű fluidumot juttatunk a felszín alá, ahol a fluidum

mesterségesen kialakított repedésrendszeren keresztül áramlik a termelő kutak felé. Az áramlás során a fluidum felmelegszik és reagál a rezervoár kőzetanyagával, a megcélzott nagy mélységű fémfeldúsulással. A reakció eredményeként a fém és egyéb kőzetalkotó anyagok oldott formában a felszínre kerülnek, ahol több lépésben elektrokémiai fém kinyerés történik a fluidumból. Ezt követően hőcserélőn keresztül, egy bináris típusú geotermikus erőműhöz hasonló energiatermelő ciklussal, hasznosítjuk a forró fluidum energiátartalmát is, amely után visszasajtoljuk a fluidumot a rezervoárba (1. ábra). A projektben bemutatott technológia a nagymélységű geotermikus energia hasznosításon keresztül, hő- és elektromos áram termelés mellett, az Európai Unió számára szükséges, ma többnyire importált kritikus nyersanyagok termelését is segíteni tudja.



1. ábra: Egy kombinált hő-, áram- és fémtermelő erőmű sematikus folyamatábrája (Szanyi et al., 2017 alapján).

Egy ilyen létesítmény segítségével a – világon mindenhol rendelkezésre álló – geotermikus energia primer energiaforrásként lenne hasznosítható, időjárástól függetlenül, kis területhasználattal és jelentősebb környezetszennyező anyagok kibocsátása nélkül. Amennyiben a rezervoárt alkotó kőzet (pl. gránit) fémekben gazdag, az energiatermelés mellett az eddig elérhetetlen mélységben (3-6 km) lévő fémek

termelése is megtörténhetne. Ilyen források lehetnek egy rezervoár fémfeldúsulásai, vagy akár egy korábban aktív bányaterület, amelyet az adott kitermelési technológia mellett nem lehetett tovább hasznosítani.

Az Európai Unió legtöbb országában már hasznosítják a geotermikus energiát, ezek közül számos esetben a rezervoár hőmérséklete elegendő elektromos áram előállítására is. Ha a fentiekben bemutatott módon fémtermelésre is sor kerülne, az nem csak az adott ország számára biztosítana kedvező gazdasági pozíciót, különösen a kritikus elemek (pl. lítium, volfrám) kereskedelmében, hanem az importfüggőség csökkentésével az Európai Unió geopolitikai helyzetét is javítaná.

A CHPM2030 projektben megfogalmazott tervek szerint 2030-ra megvalósítandó pilot üzemmel lehetne igazolni egy kombinált erőmű életképességét. Addig még számos technológia fejlesztése szükséges (főleg a magas hőmérsékletű kútkialakítás, cementezés és anyaghasználat terén). Így, a koncepció igazolása jelenleg laboratóriumi méretben zajlik. A számos környezettudományi, földtani és műszaki szakmai kihívás közül a geotermikus rezervoár és a beszajtott fluidum reakciója képezte fő kutatási feladatokat. Jelen doktori disszertációban arra kerestem választ, lehetséges-e geotermikus rezervoárokból, jellemző fizikai paraméterek esetén, stratégiai szempontból hasznos nyersanyagot kinyerni. Ehhez laboratóriumban végeztem fluidum-közet kölcsönhatás vizsgálatokat egy magam építette folyamatos áramlású berendezés segítségével. Az átfolyásos rendszerű kísérleteket kiegészítették a Brit Geológiai Szolgálat által végzett batch kísérletek is, amelyeknek az eredményeit én dolgoztam fel és hasonlítottam össze.

Az Európai Tanács (2017) áttekintette és osztályozta az Európai Unió technológiai és gazdasági fejlődéséhez szükséges nyersanyagokat a beszerezhetőség kockázata szerint (például kockázatosnak minősül az adott nyersanyag, ha kétséges a fenntartható kínálat biztonsága). Emellett a jelenlegi felhalmozott készleteket és kitermelhető nyersanyagok mennyiségét is számba vették. A bemutatott lista legelején a volfrám szerepelt gazdasági fontossága és elérhetőségének kockázata szerint. A volfrám a legmagasabb olvadáspontú, legnagyobb atomtömegű és legnagyobb sűrűségű fém. Tulajdonságai alapján számos ipari, katonai és civil területen alkalmazzák. Nélkülözhetetlen a legtöbb nagy erejű, nagy hőmérsékletű folyamatnál, mint például fa- és fémmegmunkálás, bányászat, acél kéziszerszámok, munkavédelmi öltözet, lőszer gyártása, nem beszélve a kémiai felhasználási területekről (Amer, 2000; Luo et al., 2003; Bednar et al., 2008). Ezek miatt

a volfrámot az Európai Unióban és Angliában kritikus fémnek, stratégiai nyersanyagnak tekintik (Linnen et al., 2012; BGS, 2015; EC, 2017; Hayes & McCullough, 2018).

Disszertációm az alábbiak szerint épül fel. A bevezetést követően a geotermikus energia hasznosítási lehetőségeit mutatom be, majd a kutatás során felhasznált anyagokat és alkalmazott módszereket ismertetem, amit az alapvetően két metodika szerint végzett laboratóriumi kioldási kísérletek leírása követ. Az utolsó, laboratóriumi vizsgálatokat tartalmazó fejezet fókuszában a volfrámmal kapcsolatos vizsgálataim állnak, amelyeket geokémiai modellezés segítségével támasztok alá. A disszertációt a következtetések levonásával és eredményeim összefoglalásával zárom.

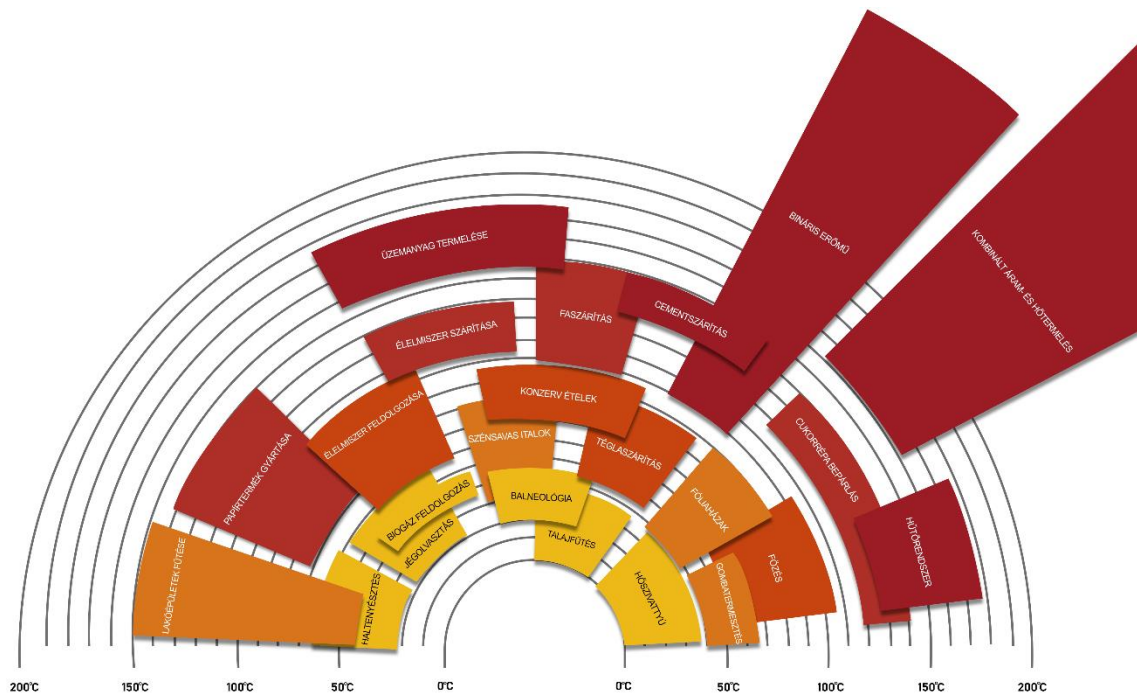
A doktori értekezésem az alábbi cikkeken alapul: Osvald et al. (2017a), Osvald et al. (2017b), Osvald et al. (2018a), Osvald et al. (2021).

## 2. GEOTERMIKUS ENERGIA

A geotermikus energia egy olyan alternatív, – és felelősségteljes használat mellett – hosszútávon megújuló energiaforrás, amely a Föld belső hőenergiáján alapul. A földkéregben koncentrálódó hosszú felezési idejű radioaktív elemek bomlási energiájukat hő formájában átadják környezetüknek, amely ezáltal felmelegszik. Az így kialakult hőmérsékletkülönbség hőáramlást indukál. Az egységnyi mélységnövekedésre eső hőmérsékletváltozást geotermikus gradiensnek nevezzük. Értéke a Földön átlagosan 30 °C/km, eloszlása azonban nem egyenletes (Saemundsson et al., 2009). A geotermikus gradiens magasabb ott, ahol a földkéreg vékonyabb, és a hőforrás közelebb van a földfelszínhez. Ilyen területek a szubdukciós zónák, óceánközépi hátságok és aktív vulkanikus területek. Ezen kívül forró pontok rendelkeznek kiemelt geotermikus potenciállal (Mádlné, 2010).

Egy energetikai hasznosítás céljából optimális rezervoárt permeábilis, porózus vagy repedezett kőzet épít fel, amely pórusaiban a fluidum szabadon tud áramolni, ez biztosítja az utánpótlás lehetőségét. A fluidum lehet folyadék vagy gáz (gőz) halmazállapotú, a legtöbb esetben víz. A rezervoár lehet üledékes vagy vulkanikus eredetű esetleg metamorf kőzet. A rezervoár és a fluidum is lehet természetes eredetű vagy ember által befolyásolt, javított hatékonyságú (Grant et al., 1982; Mádlné et al., 2008; Jobbik, 2008). A rezervoárból kinyert energiától függően a geotermikus energia számos alkalmazási lehetősége ismert, ezt mutatja be a Lindal-diagram (2. ábra). Nemzetközi gyakorlat szerint (Tester et al., 2005; DiPippo, 2015) a geotermikus területeket az alábbiak szerint kategorizáljuk:

- hidrotermális geotermikus rendszerek
- túlnyomásos rendszerek
- forró, száraz kőzetek
- magma hőforráson alapuló geotermikus rendszerek



2. ábra: Lindal diagram (Lindal, 1973 alapján).

Geotermikus energiatermelésre a **hidrotermális geotermikus rendszereket** hasznosítják a legszélesebb körben. Egy ilyen rendszerhez szükséges alkotók: a hőforrás, a permeábilis kőzet (amely a fluidum áramlását biztosítja), a megfelelő mennyiségű fluidum (víz vagy gőz), a kellően nagy kontakt felület, valamint idő a fluidum felmelegedéséhez. Ebbe a kategóriába sorolható az Európában található geotermikus rendszerek legnagyobb része. A hidrotermális geotermikus rendszerek előfordulása gyakori a lemezszegélyekhez köthető, vulkanikus területek közelében is. A lemezszegélyek körüli területeken a tektonikus hatások repedezett, magas másodlagos permeabilitású kőzeteket eredményeznek (Muffler, 1993; Tester et al., 2005). A hidrotermális rendszerek fluidum forrása általában meteorikus eredetű, azok 1-4 km mélységben jelennek meg, ahol a hőmérséklet eléri a 350 °C-ot (Mock et al., 1997; DiPippo, 2015). A csapadék eredetű víz a hidraulikai törvényszerűségek szerint kőzeteken keresztül a hőforrás felé szivárog, felmelegszik, majd a felszín felé áramlik és néhány esetben gejzír, fumaróla, kigőzölgés vagy szolfatára formájában megjelenik (Tester et al., 2005). Ha a rezervoár nyomása nem elegendő ahhoz, hogy a fluidum felforrását meggátolja, a rezervoár felső részében gőzfázis jelenik meg. Ezt a gőzfázist a folyadékfázistól elkülönülő vízgőz (gyakran túlhevített vagy száraz) és

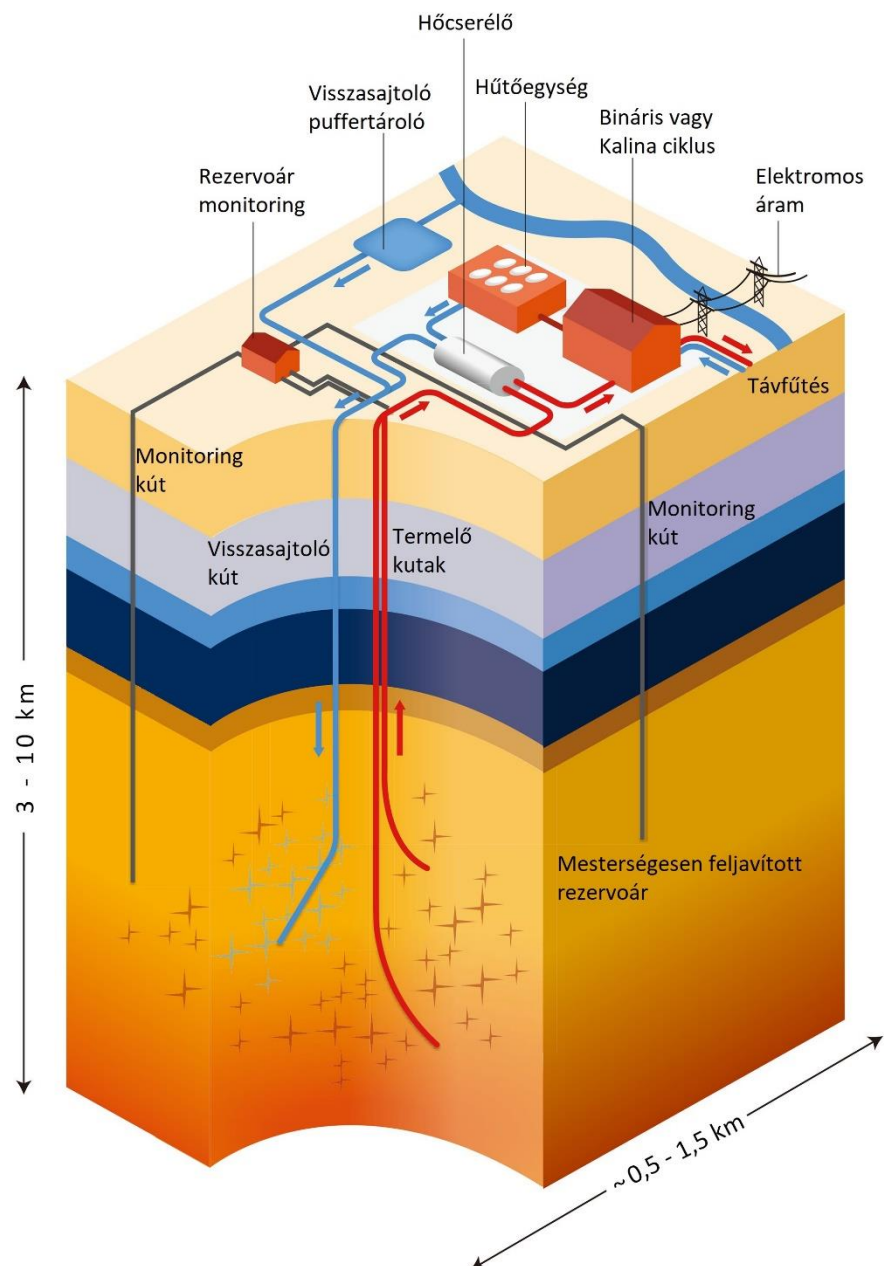


nem kondenzálódó gázok alkotják. A feloldott anyagok túlnyomó része a folyadékfázisban koncentrálódik.

Az olyan nagyméretű rezervoárokat, ahol a pórusfolyadék nyomása lényegesen nagyobb, mint a hidrosztatikus nyomás, **túlnyomásos rendszereknek** (angolul: overpressured -, szélsőséges esetben geopressured systems) nevezzük. Elsősorban rossz áteresztőképességű, záró kőzet alatt alakul ki túlnyomásos zóna. A tároló kőzet többnyire karbonát, homokkő és pala, de más beágyazódott kőzetek is előfordulhatnak. Az olyan rezervoárok, melyekben a fluidum konszolidálódott homokkő üledékben van, többnyire hidrosztatikus nyomásúak. A homokkő-pala, illetve masszív pala fáciesű rezervoárokból a fluidum általában túlnyomás alatt van, amely a 60 MPa (600 bar) nyomást is elérheti 150-180 °C hőmérsékleten (Szanyi et al., 2015). A nyomás alatt lévő forróvíz mellett a túlnyomásos rendszerek gyakran oldott metánt is tartalmaznak. Ilyen körülmények között gyakori a magas oldottanyag koncentráció (100000 ppm), amely komoly problémát okozhat a geotermikus energia hasznosítása során (Tester et al., 2005).

A világ legtöbb részén a hidrotermális rendszerek létrejöttéhez szükséges egy vagy több komponens hiányzik. Számos esetben a rezervoár kellően meleg (200+ °C), de – a rezervoárt alkotó formáció alacsony permeabilitása vagy a természetesen előforduló fluidum hiánya miatt – elégtelen mennyiségű fluidumot produkál (Tester et al., 2005). Az ilyen formációkat **forró, száraz kőzetnek** (angolul: hot dry rock, rövidítve: HDR) nevezzük, melyet először 1977-ben alkalmaztak geotermikus energia termelésére a Fenton Hill HDR projektben, az új-mexikói Los Alamos közelében (Amerikai Egyesült Államok). Működésük alapja, hogy a nagy mélységben elhelyezkedő, jó geotermikus adottságú, de természetes állapotában rossz áteresztőképességű rezervoár kis fajlagos hőcserélő felületét mesterséges módon javítják (Rybach, 2003). A fizikai beavatkozások hatására a kőzetben kommunikáló repedéshálózat jön létre, ezáltal a hőcserélő felülete megnövekszik. Az így mesterségesen feljavított rezervoárba kutakon keresztül fluidumot juttatnak, mely a repedésekben áramolva felmelegszik, majd hőenergiáját a felszínen hasznosítják (3. ábra). Ezt követően a fluidum visszasajtoló kutakon keresztül újra a rezervoárba kerül (Williams et al., 2011). Az eredeti HDR koncepció szerint a kutak között vertikális repedéseket alakítanak ki: a legalkalmasabb környezet ilyen eljárásra a gránitos vagy kristályos alapkőzet. A későbbiekben elterjedt mesterséges földhőrendszerek (angolul: enhanced/engineered geothermal system, rövidítve: EGS) koncepciója szerint már nem csupán fizikai stimuláció, hanem kémiai, valamint termikus

beavatkozás is szóba jöhet. Az EGS alapja lehet olyan rezervoár is, amelybe a környező kőzetekből áramlik ugyan fluidum, azonban ennek csekély mennyisége nem elegendő a hasznosításhoz. Jelenleg az egyik legjobban dokumentált EGS-en alapuló erőmű Franciaországban a német határhoz közel, Soultz-sous-Forêts-ban üzemel, egy 1987-ben aláírt francia-német együttműködési megállapodás alapján. Ez az erőmű több átalakítás és bővítés után ma 1,5 MW elektromos áramot termel, hozzávetőlegesen 200 °C-os rezervoárból (BMU, 2011; DiPippo, 2008; Mádlné et al., 2008; Osvald, 2015).



3. ábra: Egy mesterséges földhőrendszer (Zhang et al., 2019 alapján).

A **magma hőforráson alapuló geotermikus rendszerek** rezervoárját részlegesen vagy teljesen megolvadt kőzet alkotja, ami hozzáférhető mélységben helyezkedik el. A rezervoár hőmérséklete jellemzően 650 °C-nál is magasabb, amely ezt a forrást különösen vonzóvá teszi hatékony elektromos áramtermelésre, vagy magas hőmérsékletű ipari folyamatok kiszolgálására. Az ilyen területek hasznosításához azonban a műszaki- és hőhasznosító technológiák jelentős fejlődése szükséges. Magmába történő fúrások olyan eszközök, kenőanyagok és cementek fejlesztését igénylik, amelyek 700-1000 °C hőmérsékleten és akár 7 km mélységben is működnek (Friðleifsson & Elders, 2005; Friðleifsson, et al., 2014; Friðleifsson, et al., 2017). Ez a mélység jelentős, de a mai fúrási technológiának a kapacitását nem haladja meg csupán a mélységet tekintve (Tester et al., 2005; DiPippo, 2015). Európában a legmagasabb ismert kútfejhőmérsékletet Izlandon a 4659 m talpmélységű 427 °C-os gőzt produkáló IDDP-2 jelű termálkútban mérték. Ennek a kútnak az üzemeltetése jelentős kihívással terhelt az azonnali vízkő kiválás miatt, ezért csak szakaszosan, kísérleti jelleggel működtetik.

## 2.1. MESTERSÉGES FÖLDHŐRENDSZEREK

A geotermikus energia hasznosítása során – kiemelten az EGS esetében – a rezervoár forró kőzetteste és a beinjektált fluidum közötti érintkezési felület nagysága kritikus fontosságú (Breede et al., 2013). Ezen érintkezési felület fog hőcserélőként szolgálni, és melegíti fel a fluidumot a környező kőzethez közeli hőmérsékletre (Ungemach & Antics, 2010). A hőcseréhez szükséges felületet kialakításához jól kommunikáló repedéshálózat szükséges. A következőkben a lehetséges rétegstimulációs technikákat tárgyalom (Breede et al., 2013; Mádlné et al., 2008; Szanyi et al., 2016). Megjegyzendő, hogy az utóbbi időben az EGS fogalmát szélesebben értelmezik, az összes rétegstimulációs technológiát (kémiai, hőmérsékleti, mechanikai) EGS-ként definiálják (Breede et al., 2013).

### 2.1.1. HIDRAULIKUS REPESZTÉS

A hidraulikus repesztés (angolul: hydraulic fracturing, rövidítve: HF) egy nagymúltú módszer a repedések kialakítására. Az első sikeres kísérletek az 1940-es évek végén zajlottak, és a kőolajat tartalmazó rezervoárok termelhetőségének javítását célozták (Howard & Fast, 1970). Azóta a technológia jelentősen fejlődött, és mára az olaj- és

gáztermelés egyik esszenciális eszközévé vált. A technológia során nagy nyomáson, nagy mennyiségű folyadékot juttatnak a rezervoárba, amely hatására repedések alakulnak ki. A beavatkozás egyik karakterisztikus eleme a különböző kitámasztó anyagok (proppant) használata. Ezek az anyagok a kialakult repedéseket hivatottak nyitva tartani, elősegítve a fluidum áramlását.

Az eljárás során az indukált szeizmicitás kockázata magas, és a korábbi hidraulikus repesztésekhez köthető környezeti problémák (például ivóvízbázisok szennyezése) miatt az eljárás számos országban szigorúan szabályozott vagy tiltott (Breede et al., 2013; Szanyi et al., 2016).

### **2.1.2. RÉTEGCSÚSZTATÁS**

Geotermikus rétegcsúsztatás (angolul: hydroshearing) egy újabb, 2012-ben bevezetett rezervoár stimulációs technológia. Valószínűsíthetően a hidraulikus repesztés és gyakorlata körül kialakult rossz reputáció és negatív környezeti hatások voltak kidolgozásának fő motivációi. A rétegcsúsztatás során kutakon keresztül nagy mennyiségű, a hidraulikus repesztésnél alkalmazottnál képest környezetbarát fluidumot pumpálnak a rezervoárba, amely az ott korábban is meglévő, de már bezárult repedéseket nyitja újra. Az elmélet szerint az alkalmazott alacsony (70-140 bar) nyomás nem elég ahhoz, hogy új repedések alakuljanak ki, és a hidraulikus repesztéssel ellentétben kitámasztó anyagot sem alkalmaznak. Az újranyitott repedések mentén a felületek elcsúsznak, és az így kialakult egyenetlen felület miatt nem záródnak vissza (Chabora et al., 2012).

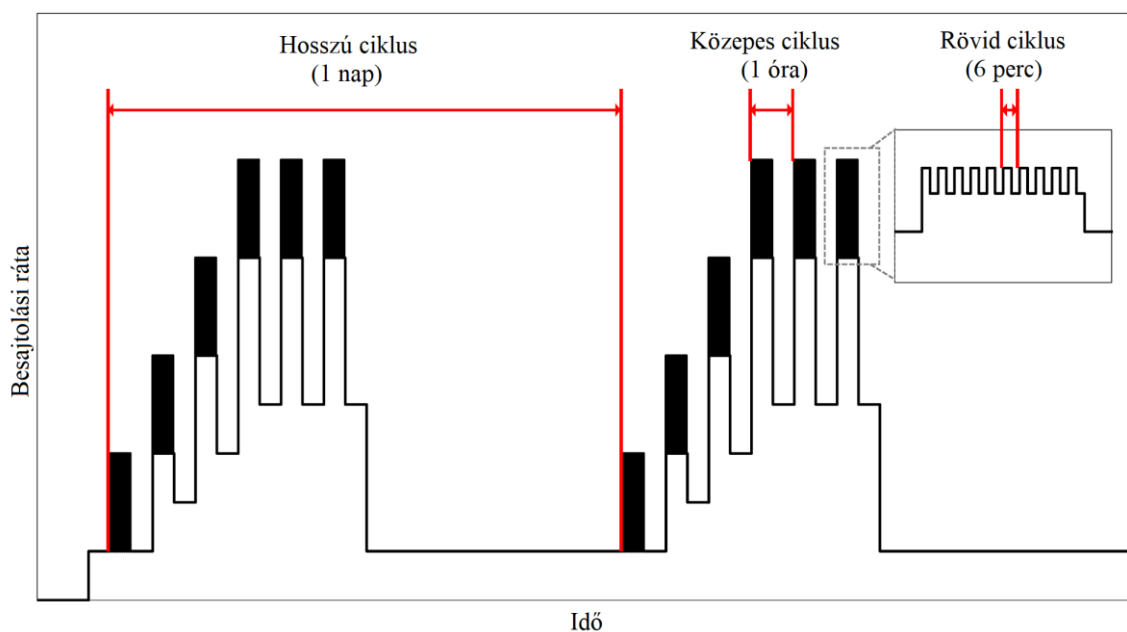
Az alkalmazott alacsonyabb nyomás miatt az indukált szeizmicitás kockázata jelentősen kisebb, mint a hidraulikus repesztés során. A viszkozitáscsökkentő kemikáliák és kitámasztó anyagok mellőzése miatt a környezeti problémák kockázata is alacsonyabb a technológia alkalmazása során (Nádor, 2015; Szanyi et al., 2016).

### **2.1.3. CIKLIKUS REZERVOÁRSTIMULÁCIÓ**

A hidraulikus repesztés káros környezeti hatásai és indukált szeizmikus eseményei miatt alternatív, környezetbarát rezervoár stimulációs technológiák kerültek kifejlesztésre. Az eljárás során alkalmazott nyomás csökkentése és környezetbarát fluidum használata nem csak a rétegcsúsztatás technológiájának kifejlesztését segítették

elő. A ciklikus rezervoárstimuláció (angolul: cyclic soft stimulation, rövidítve CSS) újfajta protokoll a hőcserélő felület kialakítására (Hofmann et al., 2018).

Hidraulikus stimuláció esetén a besajtolt fluidum nyomásemelkedést eredményez a rezervoárban, melynek mértéke a tárolóban uralkodó feszültségtől függ. Ha a megnövekedett fluidnyomás meghaladja az adott kőzet tönkremeneteli határértékét, új repedéseket alakíthat ki (hidraulikus repesztés), vagy már meglévő repedések nyílhatnak újra (rétegcsúsztatás), ezáltal növelve a repedések felületének nagyságát, ami a szükséges méretű hőcserélőfelület kialakításának előfeltétele. A ciklikus rezervoárstimuláció során az egyszeri, nagymértékű nyomásnövekedés helyett fokozatosan, több lépcsőben szakaszolva generálnak repedést (4. ábra). A nyomás elérése után a besajtolás szünetel és a rezervoár reakcióját monitorozzák. Amennyiben a kialakult feszültségtér megengedi, a következő lépésben nagyobb nyomással végzik el az injektálást. Ez a technológia ígéretes, ám még nem kiforrott, Dél-Koreában (Pohang) 2017-ben végeztek ilyen jellegű rétegstimulációt, mely során 5,5 magnitúdójú földrengést generáltak, így még további tapasztalatgyűjtésre van szükség a technológia széleskörű alkalmazásához (Hofmann et al., 2019; Grigoli et al., 2018).



4. ábra: Ciklikus rezervoárstimulációs koncepciók (Hofmann et al., 2019 alapján).

#### 2.1.4. KÉMIAI STIMULÁCIÓ

Az EGS gazdaságos üzemeltetése nagymértékben függ a létesítés és üzemeltetés közben kiváltott vagy természetes módon kialakult ásványi lerakódásoktól és az általuk okozott permeabilitás csökkenéstől. A természetes hidrogeokémiai rendszer egyensúlyának megbomlása miatt kialakult ásványi lerakódások gátolhatják az áramlást a kútban és a kőzet repedéseiben is, ezáltal jelentősen csökkenthetik a rendszerből kinyerhető hő mennyiségét. A probléma egyik lehetséges megoldása olyan fluidum felszín alá juttatása, amely reakcióba lép a kialakult másodlagos ásványokkal és feloldja az eltömődéseket okozó ásványkiválásokat, ezáltal javítva a rezervoár tulajdonságait. A kémiai stimulációt a legtöbb esetben savval végzik, mely során az eltömítő anyagot feloldják, mobilizálják. Így a pórusok és repedések átjárhatóvá válnak a hőenergiát felszínre hozó fluidum számára.

A kémiai stimuláció lehet mátrix savazás, amely során a kútkörnyezet kezelése történik, illetve lehet repedés savazás, ahol nagyobb nyomás alkalmazásával a formáció mélyebb területeit kezelik (Portier et al., 2009). A leggyakrabban alkalmazott vegyületek a sósav, hidrofluorsav és különböző kelátképző reagensnek. A kút- és rezervoár savazás az olajiparban a legszélesebb körben alkalmazott kútfelújítási, karbantartási munkálatok egyike (Portier et al., 2007). Ezen műszaki beavatkozások negatív környezeti hatásai többnyire az alkalmazott vegyszer kezeléséhez, szállításához és esetleges szivárgásához köthetők.

#### 2.1.5. TERMIKUS STIMULÁCIÓ

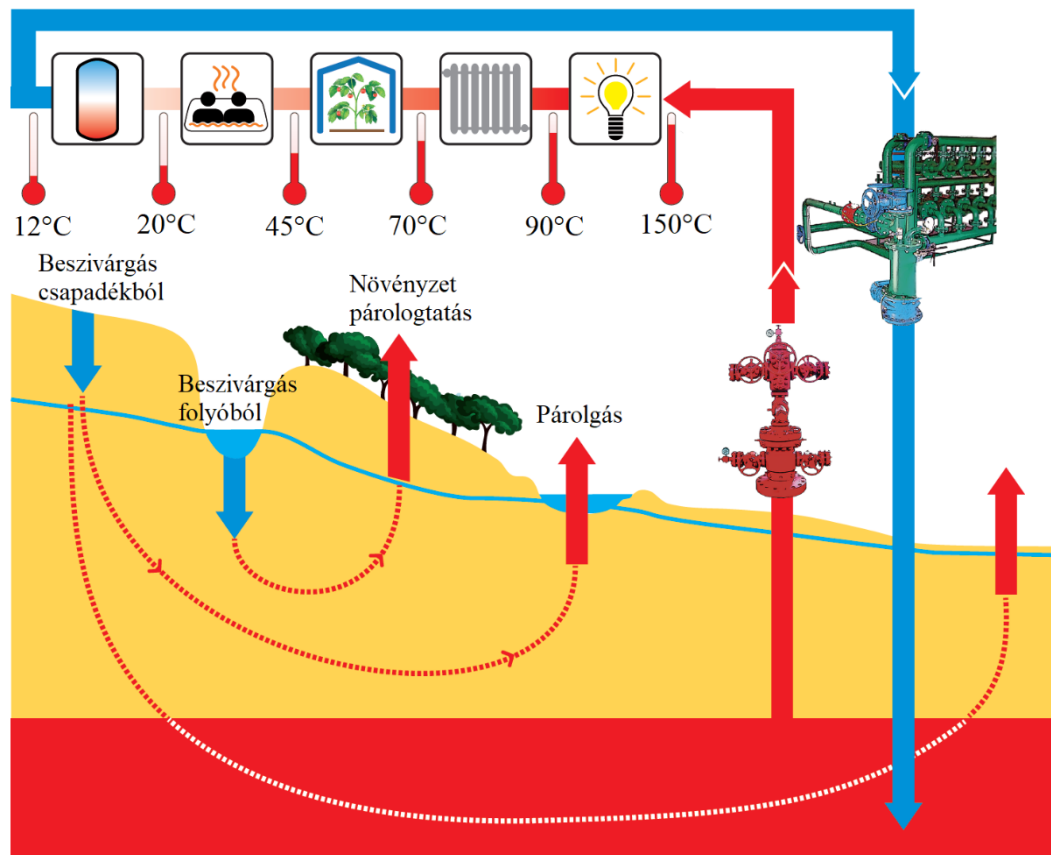
A termikus stimuláció során hideg fluidumot, többnyire vizet, pumpálnak a rezervoárba. A több napig (vagy akár hétig) tartó besajtolás és a nagy hőmérsékletkülönbség hatására (amely a rezervoár és a besajtoló fluidum között van), a kőzetben hőtágulás miatti stressz alakul ki, amely meglévő repedések továbbnyílásához, valamint új repedések kialakulásához vezet (Economides & Nolte, 2000). Hőmérsékletkülönbség és az ezáltal indukált stressz játszik szerepet a fordított termikus stimulációban, amely során a rezervoárt alkotó kőzetet az átlaghőmérsékletnél lényegesen magasabb hőmérsékletre melegítik például lézer segítségével (Bajcsi et al., 2015). A fejlesztés alatt álló technológia szerint a lézerrel kezelt kőzetben mikrorepedések alakulnak ki, melyek növelik a rezervoár másodlagos porozitását.

A termikus stimuláció elméletben kombinálható az eddig bemutatott rezervoár stimulációs technológiákkal.

## **2.2. KÖZVETLEN HŐELLÁTÁS**

A kinyert geotermikus fluidum hasznosításának legkézenfekvőbb módja a közvetlen hőhasznosítás. Ennek során a rezervoárba mélyített kúton vagy kutakon keresztül folyékony halmazállapotú, 50-120 °C hőmérsékletű fluidum (általában víz és oldott anyagok) kerül a felszínre, ahol hőenergiája, optimális esetben kaszkárendszeren keresztül lépcsőzetesen hasznosul (5. ábra). Egy geotermikus rezervoárból kitermelt fluidum csak a legkritkább esetben kerül közvetlen felhasználásra (például Izlandon, ahol közvetlenül a lakóépületek fűtőtesteibe vezetik be), a fluidumban található nagy koncentrációjú oldott anyagok miatt. Az üzemeltetési szempontból problémás, korrozív vagy kirakódásra és eltömítésre hajlamos termálvíz leggyakoribb felhasználási módja a hőcserélőn keresztüli hőhasznosítás. A korábbi gyakorlat szerint a kitermelt fluidumot egy felszíni rendszerben áramoltatják a felhasználás helyéig, ahol a hőtartalma hőcserélőn keresztül hasznosul. A legújabb rendszerekben azonban gyakoribb, hogy a termelő kútnál helyeznek el egy nagy teljesítményű hőcserélőt, és csak a szekunder kör felmelegített vizét vezetik a felhasználás helyére. E módszer előnye, hogy a kitermelt fluidum kevés időt tölt a felszínen, ami üzemeltetési szempontból sokkal kedvezőbb.

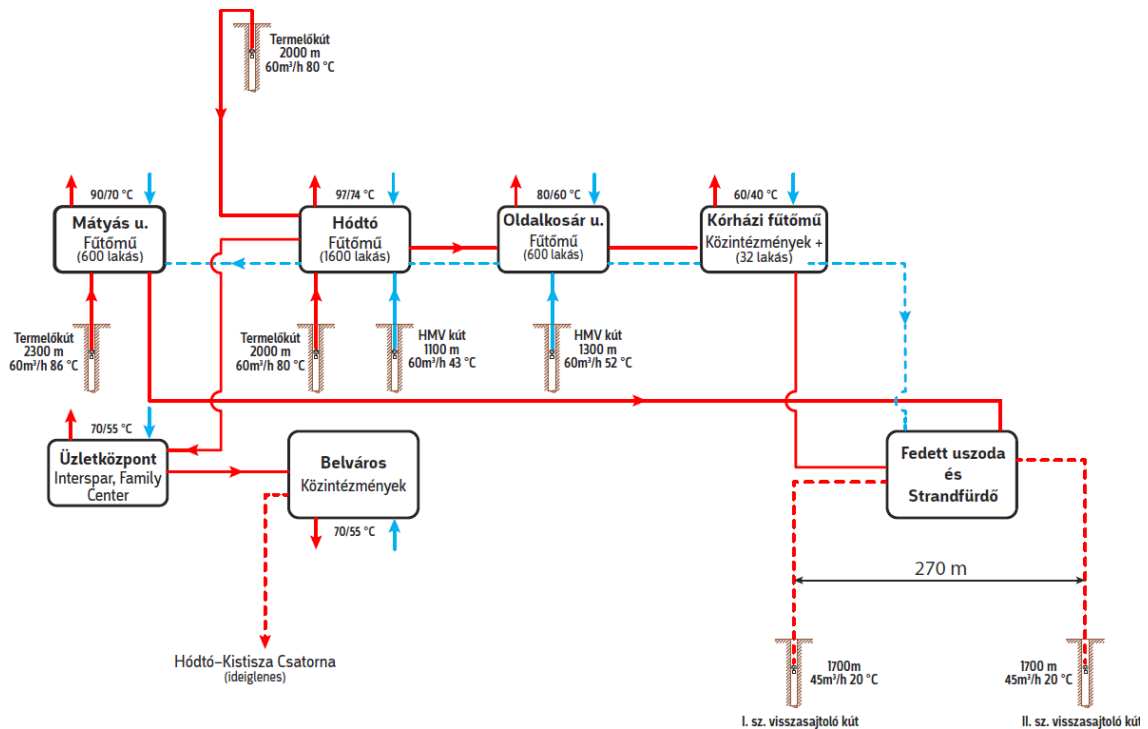




5. ábra: Egy ideális kaszkádrendszer sematikus ábrája (Szanyi et al., 2013).

Jó példa a közvetlen hőhasznosításra Közép-Európa egyik legrégebben üzemelő geotermikus kaszkádrendszere Hódmezővásárhelyen, mely használati melegvizet és távhőt szolgáltató 3000 lakás, számos középület (városháza, általános és középiskolák, könyvtárak, sportcsarnok) és a városi fürdő számára. A távhő szolgáltatást 3 db 1800 és 2300 m között szűrőzött, 85-90 °C hőmérsékletű vizet adó kút biztosítja, míg a használati melegvizet 2 db 1000 és 1300 m között megnyitott, 43-50 °C hőmérsékletű kút. A rétegenergia fenntartására és a felszíni befogadók terhelésének csökkentésére a már nem hasznosítható, lehűlt fluidum egy részének elhelyezésére 2 visszasajtoló kutat is létesítettek (6. ábra). A város geotermikus rendszerét két termálkör alkotja, melynek éves hozama 350000 és 420000 m<sup>3</sup> között alakul. 1998-tól a kitermelt termálvíz egyharmada került visszasajtolásra, míg 2008 óta egy újabb visszasajtoló kúttal bővült a rendszer. (Szanyi & Kovács, 2010; Osvald et al., 2018b).





6. ábra: A hódmézővásárhelyi geotermikus kaszkád rendszer sematikus rajza (Osvald et al., 2018b).

Egy másik jó példa a távhő városi alkalmazására és fejlesztésére a jelen disszertáció készítésekor építés alatt álló szegedi távfűtő termálrendszer. Szeged városában a távhőrendszer 23 hőközpontból áll, amely 27000 háztartást és 500 középületet lát el hővel és használati melegvízzel, a beépített kapacitás  $224 \text{ MW}_{\text{th}}$ . Ebben a rendszerbe kerül a geotermikus energia betáplálásra a közeljövőben, 9 triplet segítségével (Osvald et al., 2017b).

### 2.3. KAPCSOLT VILLAMOSENERGIA- ÉS HŐTERMELÉS

A világon számos geotermikus erőmű van, mely áramot termel. Ezek nagy része tektonikus lemezszegélyek vagy forró pontok közelében található. Fontos megjegyezni, hogy geotermián alapuló áramtermelés lehetséges az átlagos hőmérsékletű területeken is, ahol a geotermikus gradiens értéke átlagos vagy azt némileg meghaladó (mint például Németországban, Hollandiában vagy Magyarországon). Ennek háttérében a bináris erőművek által nyújtott lehetőség áll, amelyben munkaközeg segítségével akár  $74 \text{ °C}$  hőmérsékletű fluidummal is lehet elektromos áramot termelni (Franco & Villani, 2009).

A geotermikus erőművek közös jellemzője, hogy az ipari áramtermelő rendszerekhez (akár fosszilis akár nukleáris tüzelőanyagú) hasonló termodinamikai körfolyamatot használnak, mint például a Rankine-Clausius körfolyamat (DiPippo, 2008). A fő geotermikus erőműtípusok a következők:

- száraz gőz erőmű
- single flash erőmű
- double flash erőmű
- bináris ciklusú erőmű
- Kalina körfolyamat erőmű

A **száraz gőz** (angolul: direct dry steam) erőművek a geotermikus erőművek legrégebb óta alkalmazott típusa, először Lardarello-ban (Olaszország) használtak ilyet 1904-ben. Ezt a technológiát használja ma az észak-kaliforniai „The Geysers” (Amerikai Egyesült Államok), a világ legnagyobb geotermikus mezőjének számos erőműve. Gőz által dominált rezervoárok esetében használnak száraz gőz típusú erőműveket, ahol a rezervoárból felszínre jutó túlhevült száraz gőz a szennyeződések eltávolítása után közvetlenül egy gőzturbinába kerül. A turbinában a gőz expandál, lecsökken az entalpiája, ezáltal munkát végez, így a turbinához kapcsolt generátor elektromos áramot állít elő. A turbinából kivezetett gőz kondenzátorba kerül, léghűtés vagy hűtőtorony segítségével lecsökken a hőmérséklete és egy része elpárolog, majd visszasajtoló kúton keresztül visszakerül a rezervoárba (Fischer, 2009; Mádlné et al., 2008).

Ha a rezervoár nagy nyomáson és magas hőmérsékleten víz által dominált, akkor a kitermelt fluidumot először egy szeparátoron keresztüláramoltatják, ahol a nyomáscsökkenés miatt a fluidum nagy része gőzzé alakul. A szeparátorban a szennyeződéseket és a vízcseppeket elválasztják a gőztől, amelyet a turbinába vezetnek. Ez a működési elve a kondenzációs (angolul: **single flash**) erőműveknek. Ezen az elven működik geotermikus erőmű Svartsengi településen Izlandon (Mádlné et al., 2008; Osvald, 2014; Osvald, 2015).

A kondenzációs erőmű összeállítása a szeparátor után leválasztott folyadék számára tartalmazhat egy nyomáscsökkentőt, amely a víz egy részét ismét gőzzé alakítja, és szintén turbinába vezeti. Az ilyen erőműveket nevezzük „**double flash**” erőműveknek. A „single flash” erőművekhez képest 15-25%-nyi hatásfoknövekedés érhető el magasabb beruházási költségek mellett (Mádlné et al., 2008; Osvald, 2014; Osvald, 2015).

Ha a rezervoárból felszínre hozott fluidum nem elég meleg ahhoz, hogy gőzt termeljen, a **bináris ciklusú** erőművek (angolul: Organic Rankine Cycle, rövidítve: ORC) alkalmazásával termelhető elektromos áram. A termelő kútból hőcserélőbe kerül a fluidum, majd a lehűlt vizet visszasajtolják. A hőcserélő egy zárt rendszerben keringő, alacsony forráspontú munkaközeget melegít fel, például a pentánt, izopentánt, butánt, izobutánt, propánt, izopropánt vagy szintetikus munkaközeget (például R134a-t, R152a-t; Carrington, et al., 1996). A munkafolyadék a hőcserélőből nyert energia hatására halmazállapotot vált, az így keletkezett gáz turbinába kerül, amelyben expandál, lecsökken az entalpiája és munkát végez. A turbinából távozó fluidum kondenzálódik, majd a ciklus kezdődik előlről. A turbinához kapcsolt generátor ennek hatására áramot termel, ezen ciklus hatásfoka 6-13%, ami a hagyományos hőerőművi körfolyamatokhoz képest alacsonynak számít (DiPippo, 2008; Mádlné et al., 2008; Osvald, 2015).

A **Kalina körfolyamattal** működő erőmű a bináris ciklusú erőműhöz hasonló, azonban attól eltérően nem egyfázisú munkaközeget, hanem egy kettős közeget: ammónia és víz keverékét alkalmazza. Ennek a keveréknek a termofizikai paraméterei megváltoztathatók az ammónia arányának változtatásával, így a forráspont is változtatható. Ezzel követhető a termálvíz hőmérsékletének változása, amely jelentősen csökkenti a termálvíz és a munkaközeg közötti hőmérsékletkülönbséget. Az ammónia fagyáspontja  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , amely alkalmassá teszi ezt a műszaki megoldást hidegebb klímájú területeken való alkalmazáshoz is (Mlcak, 1996). Elméleti hatásfoka a Kalina ciklusnak 17%, azonban a bináris ciklushoz képest a beruházási költségek magasabbak és a jogi, környezetvédelmi szabályozása is bonyolultabb (DiPippo, 2008; Fischer, 2009; Mádlné et al., 2008; Osvald, 2014; Osvald, 2015).

### 3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS FELHASZNÁLT ANYAGOK

A bányászattal kapcsolatos tevékenységek során napjainkban is használnak kioldási reakciókat fémek kinyerésére. Ezek főként gyengébb minőségű ércek kioldását és koncentrációját jelentik a feldolgozás gazdaságossá tétele érdekében. A disszertációmban nem célom teljességre törekvő áttekintést adni ezen folyamatokról, a témáról részletes szakirodalom áll rendelkezésre (például Kumar & Vengatasalam, 2015; Ghorbani et al., 2016). Általánosságban az ipari kioldási folyamatok során a kibányászott érc fajlagos felületét törés, őrlés segítségével megnövelik, ezt követően az őrléményt savas vagy alkáli oldatokkal reagáltatják specifikus fémek kioldása céljából, majd ezeket elektrofémkinyerés segítségével eltávolítják az oldatból.

A fizikai kioldási folyamatok alapvetően kétféleképpen végezhetők el. A **halmazlúgzás** (angolul: heap leaching) során egy impermeábilis membránt helyeznek egy enyhe lejtőre, majd az összetört ércet ráhalmozzák. A halom tetejére csepegtető öntözéssel juttatják az oldószert, amely az ércen keresztülszivárog és közben fémet old ki. A halom alján elhelyezkedő membránról gyűjtőtárolókba vezeti a kioldott anyagokkal gazdag fluidumot. A gyakorlatban több hektárnyi területen, több millió tonna ércet lehet ilyen technológiával kioldani. Ezen technológia korábbi alkalmazása során komoly környezeti károkat okozott az oldószer környezetbe szivárgása (Woody et al., 2010). A halmazlúgzás technológiája a laboratóriumban alkalmazott átfolyásos rendszerű kísérleti összeállításhoz hasonlítható.

A **medence kilúgzás** az előbbinél kisebb léptékű folyamat, amely során az érc koncentrátumot nagyméretű tárolókba helyezik. Ennek előnye, hogy a kioldást befolyásoló tényezők jobban kontrollálhatók és a kioldás hatékonyságának megnövelése érdekében hőenergiát is lehet a rendszerbe juttatni. Ezen technológia egyik változata szerint autoklávba helyezik a kioldani kívánt ércet, amely szükség szerint nyomás alá helyezhető és akár 100 °C fölé is melegíthető (Dickson et al., 1963). A medence kilúgzás a laboratóriumban alkalmazott batch vizsgálati módszerhez áll közel.

A bemutatott ipari technológiák széleskörben alkalmazott eljárások, megvalósíthatóságukat gazdasági mutatók alapján határozzák meg. Így adott koncentráció vagy kinyerhető mennyiség alatt nem alkalmazzák, a nyersanyag a kőzetben

marad. Ennek oka az is, hogy a fémkinyerést célzó kilúgzási technikák nem kapcsolhatók más, az iparban alkalmazott folyamathoz.

A konvencionális bányászati technológiák számára nem elérhető mélységű vagy minőségű fémfeldúsulás hasznosítása szintén olyan alternatív fémforrás, amely hasznosítása a korábban bemutatott, CHPM2030 projekt által megfogalmazott módon történhet. Ha az erőforrás nagy mélységben helyezkedik el, akkor a fémkinyerést – a mélyszerinti bányászat helyett – érdemes lehet a geotermikus energia hasznosításhoz hozzákapcsolni.

Ezért megvizsgáltam a fémek különböző oldószerrel való reakcióját laboratóriumban, két különböző metodikával (amelyek a halmazlúgzás és a medence kilúgzás ipari technológiákkal állíthatók párhuzamba), magas hőmérsékleten és nagy nyomáson. A fluidum-kőzet reakciók vizsgálatát batch rendszerben és folyamatos áramlású reaktorban végeztem. Ezen kísérleti összeállítások komplementer vizsgálatokat tettek lehetővé, amíg a batch reaktorok esetében nagy fluidum-kőzet aránnyal, hosszú tartózkodási idővel tudtunk vizsgálatokat végezni, az átfolyós rendszer lehetőséget biztosított a kis fluidum-kőzet arányra és a folyamatosan utánpótlódó oldószerre, utóbbi esetben a több hétig tartó kísérletekre nem volt lehetőség.

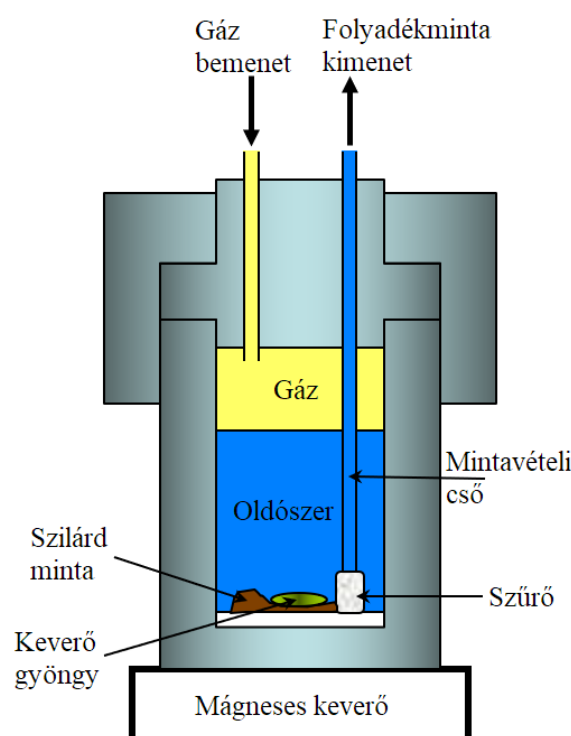
A batch reaktorok és a hozzájuk kapcsolódó infrastruktúra a Brit Geológiai Szolgálat (angolul: British Geological Survey, rövidítve: BGS) tulajdonát képezi, a módszereket közösen dolgoztuk ki, a mérések a BGS közreműködésével készültek, melyek jelentős részében személyesen is részt vettem. Az átfolyós rendszerű kísérleteket teljes mértékben magam végeztem.

### **3.1. BATCH RENDSZERŰ MÉRÉSEK KÍSÉRLETI ÖSSZEÁLLÍTÁSA**

A kísérletek során alkalmazott mérési körülmények (idő, hőmérséklet és nyomás) miatt két különböző típusú batch reaktort használtunk. A kezdeti, atmoszférikus nyomáson elvégzett kísérletek nagy sűrűségű polietilén (angolul: high density polyethylene, rövidítve HDPE) reaktorban zajlottak, melyet egy forgató, keverőegységhez rögzítettünk. Ezekbe a reaktorokba fluidum és őrlött szilárd minta 40:1 arányban került. Ezt a nagy fluidumarányt a mérés közbeni mintázás indokolta azért, hogy a hosszú ideig tartó kísérlet többszöri mintázása során a fluidum-kőzet arány ne változzon meg jelentősen. Az így definiált kísérleti töltet pontosan kimért kőzetmintából (5,00 g) és

200 ml térfogatú oldószerből állt. A minta és az oldószer reaktorba helyezése után a HDPE palackokat lezártuk, majd szimmetrikus elrendezésben a keverőegységbe helyeztük őket, amelyet egy termosztáttal és légkeveréssel ellátott kemencébe helyeztünk. Működés közben a keverő fordulatszáma hozzávetőlegesen 6 fordulat volt percenként, amely jó keveredést biztosított a szilárd fázis és az oldat között anélkül, hogy mechanikai sérüléseket okozott volna a szilárd részecskékben.

A magasabb hőmérsékletű és nagyobb nyomású reakciók termosztáttal és légkeveréssel ellátott kemencébe helyezett titán reaktorokban zajlottak (Bateman et al., 2013; Rochelle et al., 2016). A 7. ábra az alkalmazott batch reaktorok sematikus elrendezését mutatja. A nyomásvesztés megakadályozásához a batch reaktorok teste és teteje közé Viton O-gyűrűt helyeztünk. Ezek után egy nagyméretű rögzítőgyűrű került a reaktor tetejére, hogy egybe tartsa a reaktort a nyomás alatt is. Ez a kísérleti összeállítás vonatkozott a 100 °C, 150 °C és a 200 °C hőmérsékleten végzett mérésekre.



7. ábra: A kísérletek során alkalmazott batch reaktorok sematikus ábrája (balra) és fényképe (jobbra).

A titán reaktorba pontosan kimért (8,75 g) mennyiségű őrölt kőzet és 350 ml térfogatú folyadék, valamint egy keverő gyöngy került. (A reaktort a kísérlet előtt

átmostuk nitrogénnel és inert gázként azt használtuk az adott nyomás biztosítására.) A töltet és a keverő behelyezése után a rögzítőgyűrű segítségével a batch reaktort lezártuk. A fluidum kísérlet közbeni mintázásához titán anyagú mintavételi cső (és hozzá tartozó szelep), valamint politetrafluoretilén (PTFE) anyagú szűrő merült az oldószerbe, ezáltal a reakciókinetikát is vizsgálni tudtuk. A szilárd minta mechanikai sérülései minimalizálásának érdekében, a reaktorba elhelyezett keverő gyöngy egy kisméretű ketrecben volt elhelyezve, és hozzávetőlegesen 2 percet működött 4 óránként.

A 200 °C hőmérsékletű kísérleteknél keverő gyöngy és PTFE szűrő alkalmazása nem volt lehetséges, helyette a reaktort kézi rázással kevertük napi egyszer.

A kívánt nyomás eléréséhez egy ISCO 360D dugattyús pumpa nitrogént juttatott a batch reaktorba. A használt, oxigénmentes nitrogén tisztasága 99,998% volt. A kísérletek végén a minta lehűlése és nyomásmentesítése előtt az összes fluidumot eltávolítottuk a reaktorból. Amikor a kísérleti összeállítás 100 °C hőmérséklet alá hűlt, lassan nyomásmentesítettük és szétszedtük a reaktort. A batch kísérletek egyenként hozzávetőleg 600 – 1000 óra hosszáig tartottak.

### **3.2. FOLYAMATOS ÁRAMLÁSÚ REAKTOR KÍSÉRLETI ÖSSZEÁLLÍTÁSA**

A kioldási folyamatok vizsgálatai egy egyedileg tervezett és speciálisan erre a célra fejlesztett reaktorban zajlottak. A reaktor egy külső fűtésű nyomástartó reaktor (angolul: exrernally heated pressure vessel, rövidítve: EHPV), melyben a folyamatos áramlást nagynyomású, dugattyús pumpa biztosította.

A reakció egy rozsdamentes acél kromatográfiás (angolul: high pressure liquid chromatography, rövidítve: HPLC) oszlopban zajlott, amely hosszúsága 250 mm, belső átmérője 25,4 mm volt (8. ábra). A nyomást az oszlopban Ecom Kappa 10 egydugattyús pumpa biztosította, ahol a nyomást  $\pm 1$  bar pontossággal lehetett szabályozni. A pumpa térfogatárama 0,01 ml/perc és 5,00 ml/perc között volt állítható. Az oszlop elmenő ágához csatlakozott egy folyadék ellennyomás szabályozó szelep egy 500 mm hosszúságú rozsdamentes acélkapillárison keresztül. A kapilláris az oszlopból kipumpált fluidum hőmérsékletét segített 90 °C alá hűteni, hogy a szabályozó szelep utáni atmoszférikus nyomásviszonyok között a fluidum hőmérséklete forráspont alatt maradjon, (nehogy gázként távozzon a kioldott fluidum, megnehezítve a mintavételt).



Az oszlopreaktorra kívülről fűvókafűtő elemeket tettem, melyek egy WH-1435D PID hőmérsékletszabályzóhoz csatlakoztak, amely a hőmérsékletet  $\pm 1$  °C pontossággal volt képes szabályozni. Ezt a külső fűtésű nyomástartó reaktort (EHPV) hozzávetőlegesen 126 cm<sup>3</sup> térfogatú szilárd mintával töltöttem meg, majd különböző (200 °C, 250 °C, 300 °C) hőmérsékletre fűtöttem fel. A kísérleteket minden esetben 250 bar nyomáson végeztem. Ezen fizikai paraméterek megfelelnek egy 2,5-3 km mélységben elhelyezkedő magas hőmérsékletű geotermikus rezervoár átlagos paramétereinek (MIT, 2006; Breede et al., 2013).

A méréseket két különböző áramlási sebességen végeztem (0,5 ml/perc és 1,0 ml/perc), melyek 30-100 perc kontakt időt biztosítottak a fluidum - kőzet kölcsönhatásra, egyben elegendő térfogatú mintát eredményezve a későbbi kémiai analízisekhez.



8. ábra: A laboratóriumi mérések során használt átfolyósos rendszerű EHPV reaktor (balra), hőmérsékletvezérlő panel (jobb felül) és HPLC pumpa (jobb alul).



Az átfolyásos vizsgálatok során az őrlött kőzetmintából 150 g közvetlenül a HPLC reaktorba került. A HPLC oszlop egyik végére kolonnát lezáró fritt szűrőt tettem, amely a fluidummal kioldott anyagot nem befolyásolta, csupán a szilárd anyagot tartotta a reaktorban. Az egyik oldalán nyitott HPLC oszlop töltetét ultrahangos rázatás segítségével tömörítettem. A rázatás és teljes feltöltés után az oszlop másik végét is lezártam, és a fűtőpántokat ráhelyeztem.

A volfrám kioldás vizsgálatára alkalmazott metodika a leírtaktól annyiban különbözött, hogy a kiindulási volfrámtartalmú anyagból ( $\text{CaWO}_4$  vagy  $\text{FeWO}_4$ ) 8,0 g mennyiségű mintát kvarchomokkal kevertem, és a reaktort ezzel a keverékkel töltöttem meg.

Az adott fluidum reaktoron való átáramoltatása során az első, hozzávetőleg 10 ml térfogatú folyadékot kiengedtem, miközben az oszlop utáni tűszelepet beállítottam úgy, hogy 300 bar nyomás legyen az oszlopban. A kívánt nyomás és áramlási sebesség elérése után következett a reaktor felfűtése, majd miután összességében kb. 50 ml fluidum kifolyt a reaktorból, elkezdtem a mintagyűjtést.

### 3.3. A KÍSÉRLETEKBEN VIZSGÁLT SZILÁRD MINTÁK

A doktori kutatásom során alapvetően kétféle szilárd mintát vizsgáltam. Kőzeteket használtam (leőrölt formában) a 4. *Laboratóriumi kioldási kísérletek* című fejezetben, melyek eredete a CHPM2030 projekthez köthető. Ásványokat használtam az 5. *Volfrám kioldhatóságának vizsgálata volfrámtartalmú mintákból* című fejezetben, amely a volfrámtartalmú ásványok saját beszerzésűek.

A volfrámásványokkal folytatott kísérletekhez használt inert laborkvarc homokot (0,1–0,8 mm szemcseméretű) a Molar Chemicals-tól (Magyarország) szereztem be. Scheelit őrleményt 99+%-os tisztasággal a MaTecK GmbH-től (Németország) rendeltem meg, míg ferberit koncentrátum a Panasqueira bányából (Portugália) származott.

A kőzetek kioldási vizsgálatai során használt szilárd anyagok származási helyét, kialakulási környezetét és ásványos összetételét az 1. táblázat foglalja össze. A mintákat tisztán ásványos formák vagy mellékkőzetre ránőtt ásványok alkották. Minden szilárd kőzetmintát őrlésre edzett acél pofástörőben 500  $\mu\text{m}$ -nél kisebb szemcseméretűre őröltem. Ezt követően az őrleményt leszitáltam, a további kísérletekben az 500-250  $\mu\text{m}$  közötti

szemcseméretű frakciót használtam. Az őrlött és szitált mintákat acetonos mosás és 30 °C-on történő szárítás követte, így a minták a finom portól mentesek voltak.

A továbbiakban a szilárd mintákra egyedi azonosítójuk segítségével fogok hivatkozni. A Brit Geológiai Szolgálat által gyűjtött minták Anglia délnyugati részéről származnak, HTL315, HTL319 és HTLMix azonosítókkal rendelkeznek. A HTLMix több herodsfooti (Dél-Anglia) minta keverékéből áll össze, így az egy ásványos kvarc ér összetételét szimbolizálja. Megtalálható benne galenit, szfalerit és kalkopirit is (Kilpatrick et al., 2017). A HTL321 szkarnérc minta Masca-Cacova Ierii (Románia) területéről származik, amely egy szulfidokban gazdag magnetittelep, szabad szemmel látható kalkopirittel (Schwarz et al., 2016). A HTL322 származási helye Rudabánya (Magyarország), Mississippi Valley-típusú szalagos, baritos ólomérc egy mészkőben létrejött metasomatikus érctelepből (Németh et al., 2016). A HTL324 mintát Recskről (Magyarország) kaptuk, leírása alapján intrúzióhoz kapcsolódó porfíros, breccsás réz-vasérc magnetittel és szulfidos mátrixszal (Németh et al., 2016). Ezen kiindulási minták ásványos összetétele röntgendiffrakciós spektroszkópia segítségével lett meghatározva. Az egyes minták kódját, származási helyét, geológiai környezetét és ásványos összetételét az 1. táblázat foglalja össze. A táblázatban szereplő összes minta a felszínről került begyűjtésre, bányatelepekről vagy meddőhányókból. A mintagyűjtés során nagy figyelmet fordítottuk arra, hogy a minták a lehető legjobban reprezentálják az adott geológiai környezetet, például mállott felület (kb. 10 centiméteres) közelében nem gyűjtöttünk mintát.

*1. táblázat: A vizsgált kőzetminták származása és ásványos összetétele (Németh et al., 2016 és Osvald et al., 2018a alapján).*

Minta azonosító	Minta származás	Geológiai környezet	Ásványos összetétel (XRD alapján)
HTLMix	Herodsfoot, DNY Anglia	Átsütött üledék kvarcerekkel	87% kvarc, 5% muszkovit, 2% dolomit, 5% galenit, nyomokban albit, klorit, pirit és szfalerit
HTL315	South Caradon, DNY Anglia	Gránit intrúzió mellékköze	70% kvarc, 7% schörl, 5% klorit, 2% kalcit, 10% pirit, 5 % arzenopirit, nyomokban greigit és biotit
HTL319	Cligga Head, DNY Anglia	Gránit intrúzió mellékköze ón-volfrám ércesedéssel	88% kvarc, 2% muszkovit, 3% kassziterit, 3% kolumbit és 4% ferberit

HTL321	Masca-Cacova Ierii, Románia	Pirites-magnetites szkarnérc	22% dolomit, 49% pirit, 27% magnetit, nyomokban kvarc, kalcit és barit
HTL322	Rudabánya, ÉK Magyarország	Szalagos ólom-cink-szulfidérc barittal	8% kvarc, 2% kalcit, 68% magnezit, 6% cerusszit, 1% szfalerit, 1% kolumbit, 11% barit, 2% magnetit és nyomokban dolomit
HTL324	Recsk, ÉK Magyarország	Porfíros, breccsás réz-vasérc magnetittel és szulfidos mátrixszal	74% kvarc, 5% kalcit, 9% pirit, 11% magnetit, nyomokban albit, dolomit és szfalerit

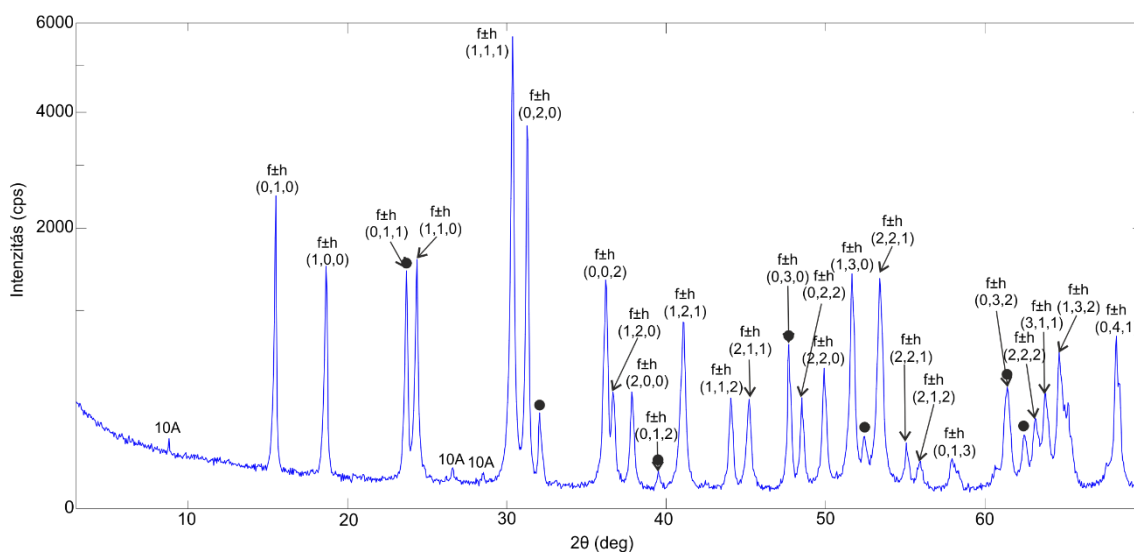
Az 1. táblázatban szereplő és a volfrámásványok vizsgálatához használt, Panasqueira bányából (Portugália) származó, ferberit szilárd minták ásványi összetételét röntgen-pordiffrakciós méréssel határoztuk meg. A makroszkóposan homogén mintából 0,2 g mennyiséget kimértünk, majd kézi achátmozsárban porítottuk a  $\sim 10\ \mu\text{m}$ -es szemcsenagyság elérése érdekében. Az orientálatlan por preparátumot normál háttérű standard üveg mintatartón, a 2. táblázatban összefoglalt paraméterek mellett mértük. A minőségi kiértékelés a Rigaku PDXL 1.8 szoftvercsomag ICDD (PDF2010) adatbázisa alapján, a félmennyiségi kiértékelés pedig a RIR (Reference Intensity Ratio) módszerrel történt. Ennek megfelelően a félmennyiségi összetételi adatok csak megközelítő adatot adnak.

2. táblázat: Az XRPD méréseknél alkalmazott paraméterek.

Paraméter	Orientálatlan minta
a készülék típusa:	Rigaku Ultima IV
sugárforrás:	$\text{CuK}\alpha$
csőáram:	40 mA
csőfeszültség:	50 kV
mérési tartomány:	$3\text{--}70^\circ 2\theta$
mérési geometria:	Bragg-Brentano
részrendszer:	$2/3^\circ\text{--}2/3^\circ$
a monokromátor típusa:	hajlított grafit egykristály
offset szög:	$0^\circ$
a goniométer sebessége:	$1^\circ/\text{perc}$
adatgyűjtési gyakoriság:	$0,05^\circ$
detektor:	proporcionális számláló

A röntgendiffrakcióval vizsgált (és a 7. *Volfrám kioldhatóságának vizsgálata mesterséges volfrámtartalmú mintákból* című fejezetben a kísérletekben használt) minta

szinte teljes egészében ferberitből áll, amit nyomnyi (1–2%) 10 Ångströmös rétegszilikát (valószínűleg muszkovit), valamint szintén maximum 1–2%-ban ilmenithez közelálló fázis alkot (9. ábra). Problémás, hogy a hübneritnek a ferberittel teljesen megegyező a szerkezete és nagyon hasonlít a számított diffrakciós profilja, ezért egymás melletti kimutatásuk és kvantifikálásuk igen nehéz. A minta legintenzívebb reflexiója  $30,358^{\circ}2\theta$  értéknél jelentkezik, ami a ferberit és a hübnerit 100-as intenzitású (-1,1,1) reflexiójának  $30,45^{\circ}2\theta$ -os és  $29,84^{\circ}2\theta$ -os helyzete között van, előbbihez közelebb. A kérdéses csúcs nem mutat egyértelműen váll-szerű jelalakot, de  $0,162 \pm 0,006^{\circ}2\theta$ -os félértékszélessége és 2,3-es aszimmetriafaktora azt sugallja, hogy kettő, esetleg három reflexió eredője. Ez nagyban valószínűsíti, hogy mindkét fázis részt vesz a minta felépítésében, egyértelműen a ferberit mennyiségi dominanciájával. Ugyanezt támasztja alá a  $49,885^{\circ}2\theta$ -nál található csúcs kis szögértéknél lévő válla és az  $52,42^{\circ}2\theta$ -nál jelentkező kis intenzitású (15 cps) csúcs.



9. ábra: A kioldási vizsgálatokban használt minta röntgen-pordiffraktogramja (f: ferberit, h: hübnerit).

### 3.4. REAGENSEK

A laboratóriumi mérések során használt minden vegyszer reagens minőségű vagy annál magasabb tisztaságú volt, ezért további tisztítás nélkül használtam őket. A

kísérletekben használt ultratiszta ioncserélt víz (TKA MircoPure) elektromos vezetőképessége 6,3  $\mu\text{S/m}$  volt.

A fejezet elején felvázolt ipari léptékű kioldáshoz számos oldószert használtak már, köztük a tiokarbamid, tioszulfát, hipoklorit és bróm vegyületeket. A legsikeresebbek azonban a híg kénsav és a lúgos cianid oldat voltak (Rimstidt et al., 1994).

A **híg kénsav** alkalmazása széleskörben elterjedt az oxid és szulfid ércek kioldásához. A reakció során a szulfid ércek oxidációja több savat termelhet, amelyet bakteriális folyamatokkal is feljavítanak. A technológia alkalmazása során azt tapasztalták, hogy a nikkel tartalmú ércek magasabb kénsav koncentrációt igényelnek a kioldáshoz, mint a réz- vagy uránércek. Általánosságban az ilyen kioldási folyamatok két lépésben zajlanak: az első lépésében különböző szabadalmaztatott szerves savakat használnak a fém oldatból való kinyeréséhez, majd ezen kinyert fémes oldatot koncentrálják lényegesen kisebb térfogatú erősen savas vizes oldatra. Ezután elektrofémkinyerés segítségével a fémet eltávolítják az oldatból és a kénsavat újrahasznosítják (Kilpatrick et al., 2017; Rochelle et al., 2016).

A **lúgos cianid** oldatot kifejezetten értékes fémek kinyerésekor használják (mint például az arany és az ezüst). A folyamat során nátrium-cianid oldatot használnak (ahol a cianid koncentrációja hozzávetőlegesen 100-600 ppm) 9,5-11 pH között. Egy tonna érc reakciójához 0,5-400 kg mész és 0,1-1 kg nátrium-cianid oldat szükséges (Marsden & House, 2006). A kioldási reakció során egy cianid komplex keletkezik, amely tartalmazza az értékes fémet.

Ezen ipari folyamatok általánosságban nagy erőforrás- és oldószer igényűek, ami miatt a környezeti hatásuk is jelentős (Richards et al., 1992; Osvald et al., 2018). A disszertáció során kifejezetten szeretnénk környezetbarát módon kivitelezhető technológiát vizsgálni, melyek felszín alatti használatának engedélyeztetése valószínűsíthető, ezért az oldószereket alacsony koncentrációban használtuk. A kísérletekhez több különböző oldószert is használtunk, hogy kiderítsük az érces mintákból való fém mobilizálás potenciálját. A legtöbb oldószer egy vagy két reagensből állt, melyek feloldva vagy hígítva érték el a kívánt koncentrációt: ioncserélt víz, ecetsav (0,1 M koncentrációban), ásványi sav (sósav és salétromsav 3:1 arányú elegye) és nátrium-hidroxid (0,1 M koncentrációban) oldószereket használtuk. A laboratóriumi kísérletekhez használt fluidumok és a különböző szilárd minták, valamint a kísérletek

során alkalmazott hőmérséklet- és nyomásviszonyok összegezve a 3. táblázatban láthatók.

3. táblázat: A kioldásos kísérletek során használt szilárd minták, fluidumok és fizikai paraméterek összegzése (Osvald et al., 2018a).

Oldószer	Ioncserélt víz			0,1 M ecetsav			0,013 M ásványi sav	0,13 M ásványi sav	
Minta azonosító	70 °C, 1 bar batch	100 °C, 200 bar batch	200 °C, 250 bar átfolyásos	70 °C, 1 bar batch	150 °C, 200 bar batch	250 °C, 250 bar átfolyásos	100 °C, 200 bar batch	100 °C, 200 bar batch	200 °C, 200 bar batch
HTLMix	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓
HTL315	✓	✓		✓		✓			
HTL319	✓			✓		✓			
HTL321			✓			✓	✓		
HTL322			✓			✓			
HTL324			✓			✓	✓		

### 3.5. FLUIDUMMINTÁK ÉS KÉMIAI ELEMZÉSÜK

Az alacsonyabb hőmérsékletű méréseknél alkalmazott nagy sűrűségű polietilén batch reaktorok mintázása során az automatikus keverőt megállítottuk és egyszerre egy palackot mintáztunk annak érdekében, hogy a kemencéből való eltávolítás általi lehűlést minimalizáljuk. A folyamat során az egyes palackok kinyitása után egy polietilén fecskendő segítségével fluidummintát vettünk, melyet 0,2 µm pórusméretű szűrőn keresztül áramoltattunk a későbbi kémiai vizsgálatok előtt.

A titán reaktorban zajló kísérletek mintázásához a reaktor tetején elhelyezkedő szelepet használtuk, amely a reaktorban lévő mintavételi csőhöz csatlakozott. A szelep kinyitása után egy fecskendővel poliéteréterketon (angolul: polyetheretherketone,

rövidítve: PEEK) csövön keresztül tudtunk fluidummintát venni a reaktorból. Egy fecskendőbe 1-5 ml mennyiségű mintát engedtünk, amely a csövezés és a szelep átmosását biztosította. Ezt a mintát és a fecskendőt nem használtuk tovább. Egy második fecskendő csatlakoztatása után pontosan ismert (10 ml) mennyiségű mintát vettünk, amelyet a későbbiekben 0,2 µm pórusméretű nylon fecskendőszűrő szűrt meg. Az így kinyert minta az ICP-MS vizsgálat előtt ioncserélt vízzel hígításra és salétromsavval tartósításra került.

Az egyes kísérletek végén a lehető legtöbb fluidumot eltávolítottuk a reaktorokból, így csökkentve a reaktor lehűlése és nyomásmentesítése során a nemkívánatos kirakódások előfordulását. Ezután a lehető leggyorsabban 80 °C hőmérséklet alá hűtöttük, majd nyomásmentesítettük a reaktorokat. A reaktorok kinyitását követően a még reaktorban található fluidumból mintát vettünk annak érdekében, hogy a nyomásváltozás és lehűlés hatására végbemenő kémiai változásokat követni tudjuk. Végül a maradék szilárd mintát is eltávolítottuk a reaktorból, amelyet acetonos mosás után 30 °C hőmérsékleten szárítottunk.

Az átfolyósos kísérletek után a minták nem lettek szűrve vagy ülepitve, mert a rozsdamentes (316) acél frittek a 2,0 µm névleges pórusmérettel megfelelő hatékonyságú in situ szűrést biztosítottak. A kísérleti összeállítás végén gyűjtött mintákat nem hígítottuk, mert a bennük oldott anyagok koncentrációja miatt ez nem volt szükséges, valamint a minták térfogata elegendő volt a későbbi kémiai elemzésekhez.

A batch és átfolyósos rendszerű kioldási vizsgálatok eredményeként létrejött fluidumminták kémiai elemzését HORIBA JobinYvon ACTIVA-M (Franciaország) típusú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (angolul: inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, rövidítve: ICP-OES) segítségével végeztük. Az analízis során alkalmazott plazmagáz (16 l/perc) és a burkoló gáz (0,4 l/perc) is argon volt. Az alkalmazott porlasztó nyomás 2,76 bar és a hullámhossz 207,912 nm volt. Az egy elemes volfrám elemzésekhez vak oldatot és (0, 1, 5 és 10 ml/l koncentrációjú) kalibráló törzsoldatot használtunk. A volfrám standard monoelemes, 1000 ppm koncentrációjú volt (Merck, Németország).

## 4. LABORATÓRIUMI KIOLDÁSI KÍSÉRLETEK

Geotermikus rezervoárból történő kioldás potenciáljának vizsgálatára különböző környezetbarátnak tekinthető fluidum reakcióját vizsgáltuk eltérő típusú kőzetekkel. A kőzetekből kioldható fémek vizsgálatai során a legmagasabb koncentrációban előforduló elemek a következők voltak: Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, S, Si és Zn. Ezen elemek piaci értéke, kitermelésük gazdasági hatása az adott mennyiségben nem számottevő, a korlátozott hasznosíthatóságuk vagy a széleskörben való elérhetőségük miatt. Ezért ezen elemekre „gyakori” elemekként fogok hivatkozni a továbbiakban.

Azon elemek ugyanakkor, melyek magas piaci értékkel rendelkeznek, azonban a kísérletek során alacsonyabb koncentrációban voltak mobilizálhatók, mint az Ag, Co, Ga, Mo, Sb, Sr, V és W, potenciális célpontjai lehetnek a kioldással történő hasznosításnak. Az Európai Bizottság (European Commission, 2017) és a BGS (BGS, 2015) alapján ezen elemeket a továbbiakban „kritikus” elemekként fogom nevezni.

Az egyes fluidum-kőzet reakciók eredményeként létrejött minták összetételét a kiindulási kőzetek összetételére normálva spider diagramon ábrázoltam. Az ábrákon az egyes elemek egy kör mentén helyezkednek el, a kör középpontjától távolodva az ábrázolt elem koncentrációja növekszik, logaritmikus skálán.

### 4.1. BATCH KÍSÉRLETEK

A batch rendszerben folytatott kísérletek az ioncserélt víz, 0,1 M koncentrációjú ecetsav és egy 0,13 M koncentrációjú ásványi sav (sósav és salétromsav 3:1 arányú elegye) fluidumok kioldásra gyakorolt hatását vizsgáltuk a korábban bemutatott HTLMix, HTL315, HTL319, HTL321 és HTL324 mintákon 1 bar nyomáson (70 °C hőmérsékleten) és 200 bar nyomáson (4. táblázat). A következőkben bemutatott ábrák és táblázatok alapadatai, valamint a kémiai elemzések értékei a függelékekben találhatók (F1, F2, F4, F5).



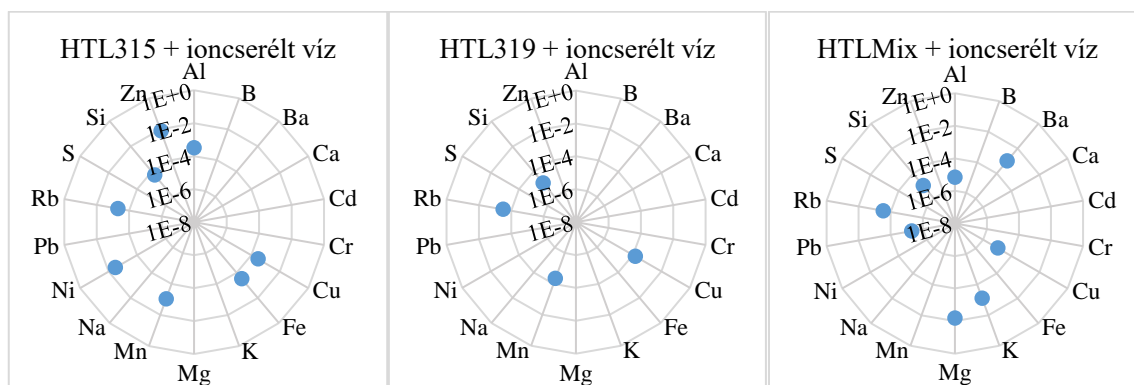
4. táblázat: Az egyes víz-kőzet kölcsönhatás fizikai tulajdonságai a batch kísérletek során.

Minta azonosító	Kőzetminta azonosító	Kőzetminta származási helye	Kőzetminta típusa	Kőzetminta karakterisztikája	Oldószer	Nyomás (bar)	Hőmérséklet (°C)	Tartózkodási idő (óra)
HTLMix + ioncserélt víz	HTLMix	Herodsfoot, Anglia	Átsűrített üledék kvarcerekkel	Különböző minták keveréke, tartalmaz galenitet, szfaleritet és kalkopiritet	Ioncserélt víz	1	70	670
HTLMix + 0,1 M ecetsav					0,1 M ecetsav			720
HTLMix + 0,1 M ecetsav					0,01 M HCl + 0,003 M HNO <sub>3</sub>	200	150	1000
HTLMix + 0,013 M ásványi sav							100	770
HTLMix + 0,13 M ásványi sav					0,1 M HCl + 0,03 M HNO <sub>3</sub>			770
HTLMix + 0,13 M ásványi sav					0,1 M HCl + 0,03 M HNO <sub>3</sub>		200	530
HTL315 + ioncserélt víz	HTL315	South Caradon, Anglia	Gránit intrúzió mellékköze	Gránit intrúzió mellékközeihez kapcsolható ércesedés	Ioncserélt víz	1	70	670
HTL315 + 0,1 M ecetsav					0,1 M ecetsav			720
HTL319 + ioncserélt víz	HTL319	Cligga Head, Anglia	Gránit intrúzió mellékköze	Gránit intrúzió mellékközei ön-volfrám ércesedéssel	Ioncserélt víz	1	70	670
HTL319 + 0,1 M ecetsav					0,1 M ecetsav			720
HTL321 + 0,013 M ásványi sav	HTL321	Cacova Ierii, Románia	Szkarn	Szulfidokban gazdag magnetittelep, szabad szemmel látható kalkopirittel	0,01 M HCl + 0,003 M HNO <sub>3</sub>	200	100	770
HTL324 + 0,013 M ásványi sav	HTL324	Recsk, Magyarország	Porfír	Intrúzióhoz kapcsolódó porfíros rézérctelep	0,01 M HCl + 0,003 M HNO <sub>3</sub>	200	100	650

#### 4.1.1. KIOLDÁSI KÍSÉRLETEK IONCSERÉLT VÍZZEL

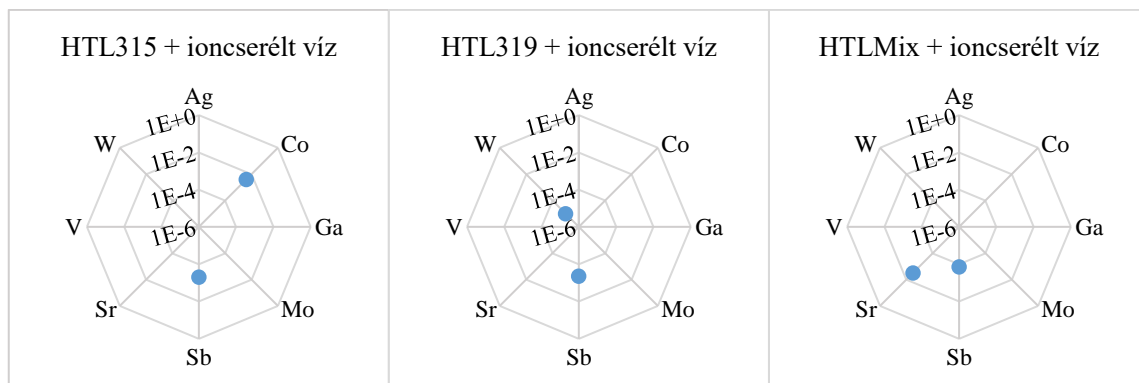
Kioldási vizsgálatokat végeztünk ioncserélt vízzel batch reaktorban a HTL315, HTL319 és a HTLMix szilárd mintákon 70 °C hőmérsékleten. A kísérletek során előállított fluidummintában mért gyakori elemek koncentrációi mintánként összesen hozzávetőlegesen 70 ppm a HTL315, 5,4 ppm a HTL319 és 29 ppm a HTLMix minták esetében. Ezen reakciók során kioldott elemek koncentrációit a kiindulási kőzetek elemösszetételére normalva a 10. ábra mutatja. A HTL315 mintában vas és szilícium elemek jelentek meg a legmagasabb koncentrációban, az összes kioldott gyakori elem

közül rendre 58% és 24%-os arányt elérve. Ezen kimagasló értékek a kiindulási minta összetételével magyarázható. A HTL315 minta kioldása során a nikkel, mangán és a rubídium kioldása volt a leghatékonyabb, ezen elemek abszolút koncentrációja azonban alacsony volt. A HTL319 minta kioldásos fluidumában a gyakori elemek 96%-a szilícium volt. Ez szintén a kiindulási minta összetételével magyarázható. A kioldás hatékonyságát tekintve figyelemre méltó a rubídium és a réz kioldása, azonban abszolút koncentrációt tekintve ez elhanyagolható. A HTLMix reakciójából adódó minta 67% magnéziumot, 16% káliumot és 15% szilíciumot tartalmazott. Az eredményeket a kiindulási szilárd minta összetételére normálva megállapítható, hogy a magas koncentrációban megjelenő magnézium és kálium kioldásának hatékonysága is nagy volt. A kioldás hatékonyságát tekintve a bárium is előkelő helyen szerepel, ezt azonban csak alacsony koncentrációban sikerült mobilizálni.



10. ábra: Ioncserélt vízzel, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 670 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

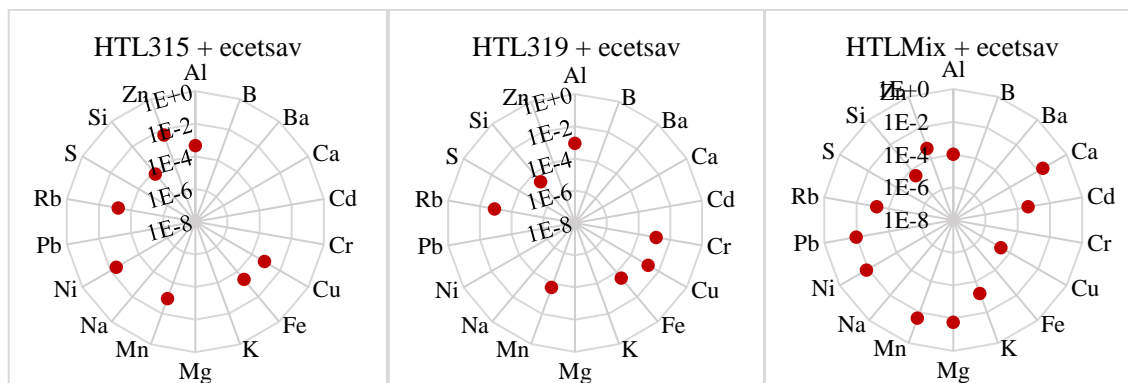
A 70 °C hőmérsékleten, 1 bar nyomás alatt zajlott kísérletek a HTL315, HTL319 és HTLMix szilárd mintákon összesen rendre 1070 ppb, 180 ppb és 170 ppb kritikus elemet mobilizáltak. Ezek közül a kobalt, volfrám és az antimon fordult elő a legnagyobb koncentrációban. Ezen reakciók során kioldott elemek koncentrációit a kiindulási közetek elemösszetételére normálva a 11. ábra mutatja.



11. ábra: Ioncserélt vízzel, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 670 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

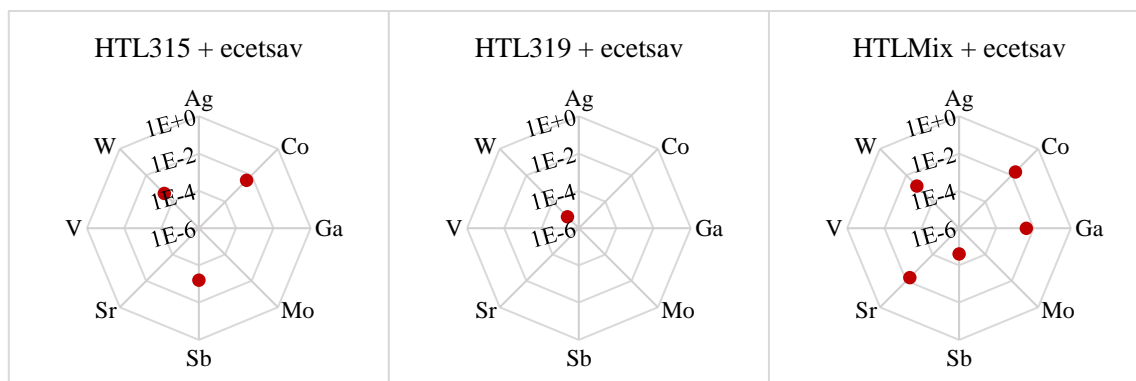
#### 4.1.2. KIOLDÁSI KÍSÉRLETEK ECETSAVVAL

A gyakori elemek koncentrációinak összege a 70 °C hőmérsékleten folytatott kioldási kísérletek után hozzávetőlegesen 100 ppm a HTL315, 18 ppm a HTL319 és 1050 ppm a HTLMix minta esetében. Ezen reakciók során kioldott elemek koncentrációit a kiindulási közetek elemösszetételére normálva a 12. ábra mutatja. A HTL315 szilárd minta kioldása után vas és szilícium adta az összes gyakori elem 58% és 22%-át. A kioldás hatékonyságát tekintve a vas mellett hatékony volt a cink, mangán és a nikkel mobilizációja is. A magas koncentrációban megjelenő szilícium kioldása nem tekinthető hatékonynak, gyakori megjelenésének oka a kiindulási minta magas szilíciumtartalma. A HTL319 mintában szilícium volt az egyik legmagasabb koncentrációban (50%) észlelt elem, a HTL315 mintához hasonlóan. A HTLMix mintából nagy mennyiségű ólom mobilizálódott, 870 ppm koncentrációban, amely az összes kioldott gyakori elem 83%-a volt. A HTLMix mintából kalcium, magnézium, mangán és nikkel is hatékonyan oldódott ki az ólom mellett.



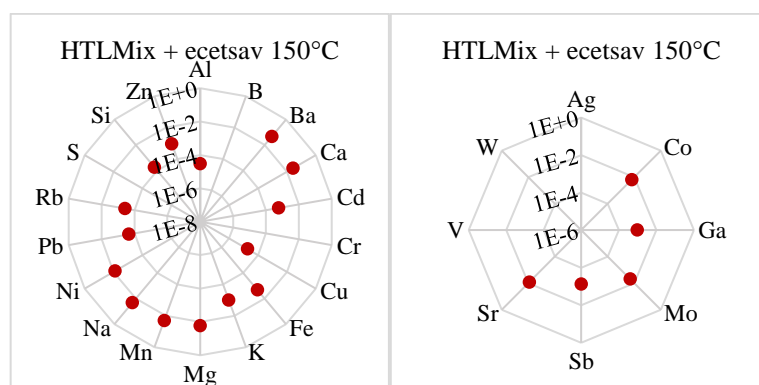
12. ábra: Ecetsavval, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 720 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételére normalva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

0,1 M koncentrációjú ecetsavval 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomás alatt végzett reakciók eredményeként 1250 ppb kritikus elem mobilizálódott a HTL315 mintából, 130 ppb a HTL319 mintából és 280 ppb a HTLMix mintából. Ezen reakciók során kioldott elemek koncentrációit a kiindulási közetek elemösszetételére normalva a 13. ábra mutatja. A leghatékonyabb kioldás ezen a hőmérsékleten és nyomáson a HTLMix mintából történt, ahol kobalt, stroncium és gallium mobilizálódott hatékonyan. A kioldás nagy hatékonysága ellenére nem sikerült magas koncentrációban mobilizálni ezen elemeket a szilárd mintából. A legnagyobb mennyiségben a HTL315 szilárd mintájából sikerült 1070 ppb koncentrációban kobaltot kioldani. Minden mintából sikerült volfrámot is mobilizálni, azonban kioldásának hatékonysága és mennyisége is alacsony, 100 ppb körüli.



13. ábra: Ecetsavval, 70 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson batch reaktorban 720 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételére normalva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

A HTLMix kiindulási szilárd mintát 150 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomás alatt is reagáltattam 0,1 M koncentrációjú ecetsavval. A 14. ábra ezen reakció eredményeként létrejött fluidumminta gyakori és kritikus elemeinek koncentrációit mutatja a kiindulási szilárd kőzetek elemösszetételeire normálva. Az összes gyakori elem koncentrációja 300 ppm, a kritikus elemek koncentrációja 830 ppb volt. Ca, Si és Pd voltak a legjelentősebbek a gyakori elemek közül, rendre 37%, 25% és 6% arányban. A kritikus elemek közül Sb, Sr és Co elemeket sikerült legnagyobb mennyiségben mobilizálni, melyek a kritikus elemek rendre 79%, 17% és 3%-át jelentették.

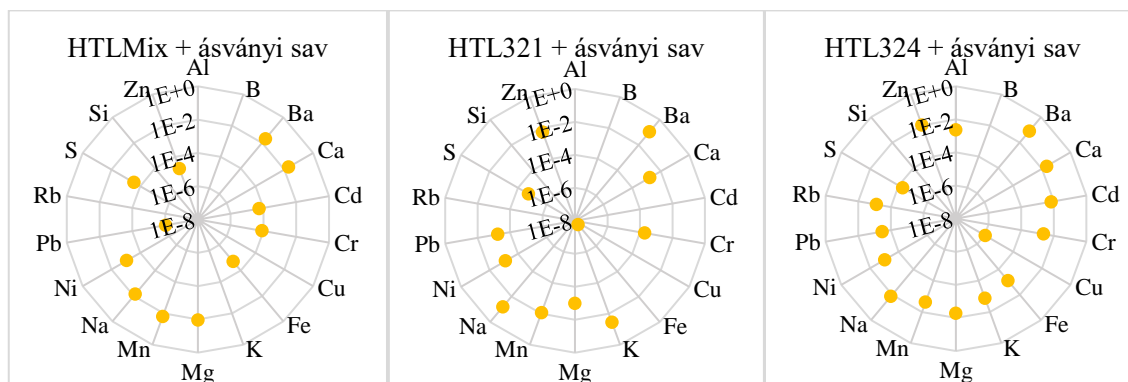


14. ábra: Ecetsavval, 150 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 1000 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori (balra) és kritikus (jobbra) elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd kőzetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

#### 4.1.3. KIOLDÁSI KÍSÉRLETEK ÁSVÁNYI SAVVAL

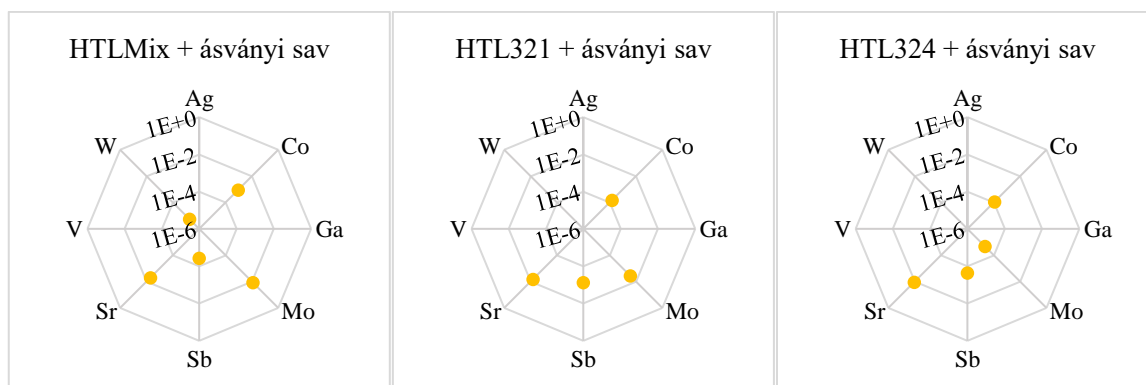
Kioldási kísérleteket végeztünk 0,013 M koncentrációjú ásványi saveleggyel 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomás alatt titán anyagú batch reaktorban. A kioldásos reakciók fluidummintáiban gyakori elemek koncentrációinak összege hozzávetőlegesen 130 ppm volt a HTLMix, 150 ppm a HTL321 és 250 ppm a HTL324 szilárd minta esetében. Ezen reakciók során kioldott elemek koncentrációit a kiindulási kőzetek elemösszetételére normálva a 15. ábra mutatja. A HTLMix mintából legnagyobbbrészt kalciumot és magnéziumot sikerült mobilizálni, melyek a gyakori elemek 63% és 25%-át adták. Ezekben a mintákban jelentős mennyiségben előfordultak a Mn, Na és S elemek is. Ca és Mg voltak a leggyakoribb elemek a HTL321 kioldásos mintáiban is, ezek a gyakori elemek 63% és 26%-át jelentették. Alacsonyabb, de potenciálisan kinyerhető

mennyiségben előfordult még K, Mn, Na és S is a mintákban. A HTL324 reakciójából adódó fluidum vasat tartalmazott a legmagasabb koncentrációban, az összes kioldott gyakori elem közül 58%-nyi mennyiségben. Al, Ca, Mg és Zn szintén detektálható volt a fluidummintában, rendre 27 ppm, 32 ppm, 23 ppm és 2 ppm koncentrációban. A kioldások hatékonyságát tekintve a bárium, kalcium, kálium, magnézium és nátrium is nagy hatékonysággal mobilizálódott ásványi savval.



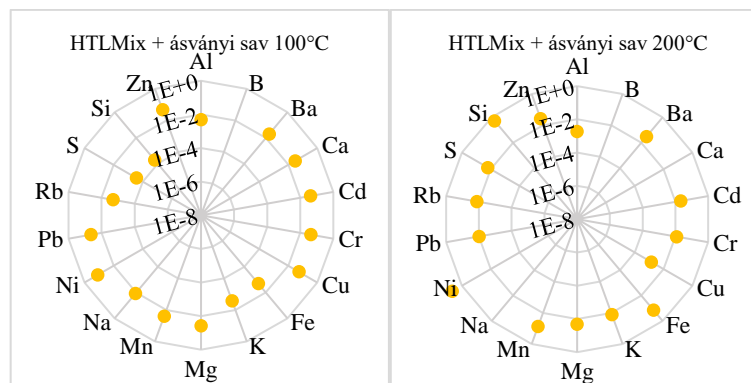
15. ábra: Ásványi savval, 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

A 0,013 M koncentrációjú, sósav és salétromsav 3:1 arányú elegyével 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomás alatt zajlott reakció összesen 125 ppb koncentrációjú kritikus elemet oldott ki a HTLMix mintából, 160 ppb kritikus elem mobilizálódott a HTL321 mintából és 65 ppb a HTL324 mintából. Ezen reakciók során kioldott elemek koncentrációit a kiindulási közetek elemösszetételére normálva a 16. ábra mutatja. Ezekben a mintákban Co, Mo, Sb és Sr elemek voltak detektálható mennyiségben, melyek közül az antimon koncentrációja volt a legmagasabb mindhárom kísérlet eredményeként. Az antimon kioldási hatékonysága azonban lényegesen alacsonyabb volt az alacsonyabb koncentrációban detektált stroncium kioldási hatékonyságánál.



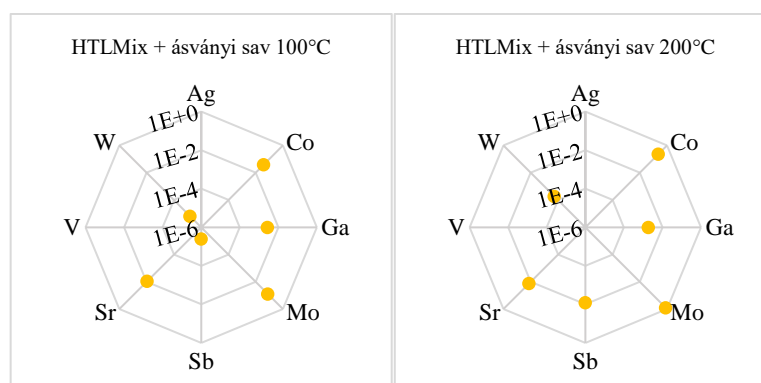
16. ábra: Ásványi savval, 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normalva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

A HTLMix szilárd mintát az előbbieken alkalmazott ásványi sav magasabb koncentrációjú (0,13 M koncentrációjú) elegyével is reagáltattuk 100 °C és 200 °C hőmérsékleten, 200 bar nyomás alatt. A 17. ábra ezen reakciók során kioldott gyakori elemek koncentrációit mutatja a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normalva. A gyakori elemek koncentrációinak összege hozzávetőlegesen 4480 ppm a 100 °C hőmérsékleten (770 óráig) végzett kísérlet és 213000 ppm a 200 °C hőmérsékleten (530 óráig) végzett kísérlet esetében. A 100 °C hőmérsékleten zajlott reakció az ólom mobilizálásának kedvezett, 3680 ppm koncentrációt eredményezve. A 200 °C hőmérsékleten zajlott kísérlet szilíciumot, vasat és ólmot mobilizált, a legnagyobb mennyiségben 211000 ppm Si, 850 ppm Fe és 805 ppm Pb oldódott ki. A kioldási reakciók hasonló hatékonysággal mobilizálták az elemek legnagyobb részét mindkét hőmérsékleten. A 200°C hőmérsékleten elvégzett kísérlet hatékonyabban mobilizálta a vasat, nikkelt és a szilíciumot, mint a 100°C-on megfigyelt reakció.



17. ábra: Ásványi savval, 100 °C és 200 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 és 530 óráig végzett kioldásos reakciók gyakori elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd kőzetek elemösszetételeire normalva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

A 0,13 M koncentrációjú ásványi savval 100 °C és 200 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomás alatt zajlott reakció összesen rendre 340 ppb és 8500 ppb koncentrációjú kritikus elemet mobilizált. A 18. ábra a fluidummintákban mért Ag, Co, Ga, Mo, Sb, Sr, V és W koncentrációit mutatja a kiindulási kőzetek elemösszetételeire normalva. A 100 °C hőmérsékleten zajlott reakció eredményeként Co, Sr és Ga mobilizálódott, rendre 160 ppb, 150 ppb és 10 ppb koncentrációban. A 200 °C hőmérsékleten 7100 ppb Sb, 980 ppb Co, 220 ppb Sr, 180 ppb Mo, 8 ppb Ga és 8 ppb W oldódott ki a HTLMix mintából. A kobalt és a molibdén kioldásának hatékonysága volt a legmagasabb mindkét hőmérsékleten, a 200°C-on elvégzett reakció minden elemet hatékonyabban mobilizált, mint a 100°C-on megfigyelt kísérlet.



18. ábra: Ásványi savval, 100 °C és 200 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson titán batch reaktorban 770 és 530 óráig végzett kioldásos reakciók kritikus elemeinek koncentrációi. Az értékek a kiindulási szilárd kőzetek elemösszetételeire normalva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.



## 4.2. ÁTFOLYÁSOS KÍSÉRLETEK

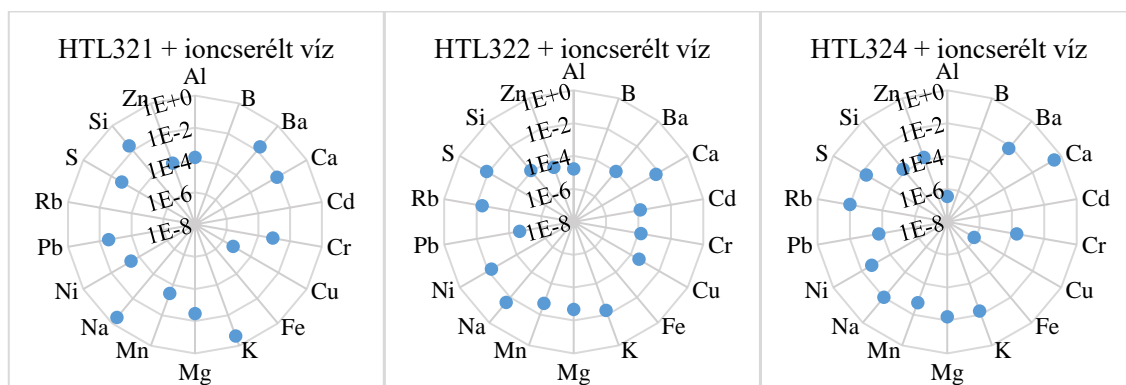
A korábban bemutatott átfolyásos rendszerű kísérleti berendezéssel vizsgáltam az ioncserélt víz és az ecetsav (0,1 M koncentrációjú) kioldásra gyakorolt hatását a HTL315, HTL139, HTL321, HTL322, HTL324 és HTLMix szilárd mintákon, 200 °C és 250 °C hőmérsékleten 250 bar nyomáson. Az egyes mérések pontos fizikai és összeállítási paramétereit az 5. táblázat foglalja össze. A továbbiakban látható ábrák és táblázatok alapadatai és a részletes ICP-MS elemzések eredménye a függelékekben (F3, F7) található.

5. táblázat: Az átfolyásos rendszerű EHPV reaktorban folytatott egyes víz-kőzet kölcsönhatás fizikai tulajdonságai.

Minta azonosító	Kőzetminta azonosító	Kőzetminta származási helye	Kőzetminta típusa	Kőzetminta karakterisztikája	Oldószer	Minimum nyomás (bar)	Maximum nyomás (bar)	Tartózkodási idő (perc)
HTL322 + ioncserélt víz 1	HTL322	Rudabánya, Magyarország	MVT	Szalagos, baritos ólomérc egy mészkőben létrejött metasomatikus érctelep	Ioncserélt víz	225	290	36
HTL322 + ioncserélt víz 2						250	257	48
HTL322 + ioncserélt víz 3						250	285	35
HTL322 + 0,1 M ecetsav					0,1 M ecetsav	250	260	48
HTL324 + ioncserélt víz	HTL324	Recsk, Magyarország	Porfir	Intrúzióhoz kapcsolódó porfiro rézérctelep	Ioncserélt víz	220	240	25
HTL324 + 0,1 M ecetsav					0,1 M ecetsav	250	250	38
HTL321 + DI water	HTL321	Cacova Ierii, Románia	Szkam	Szulfidokban gazdag magnetittelep, szabad szemmel látható kalkopirit	Ioncserélt víz	240	248	52
HTL321 + 0,1 M ecetsav					0,1 M ecetsav	250	270	27
HTL315 + 0,1 M ecetsav	HTL315	South Caradon, Anglia	Gránit intrúzió mellékköze	Gránit intrúzió mellékközehez kapcsolható ércesedés	0,1 M ecetsav	250	281	37
HTL319 + 0,1 M ecetsav	HTL319	Cligga Head, Anglia	Gránit intrúzió mellékköze	Gránit intrúzió mellékköze önvulfrám ércesedéssel	0,1 M ecetsav	218	265	42
HTLMix + 0,1 M ecetsav	HTLMix	Herodsfoot, Anglia	Átsütött üledék kvarcerekkel	Különböző minták keveréke, tartalmaz galenitet, szfaleritet és kalkopiritet	0,1 M ecetsav	250	289	36

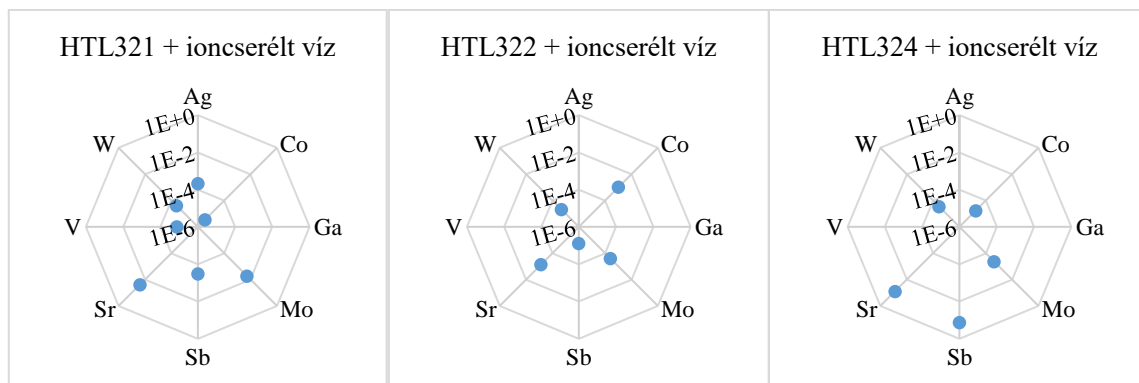
#### 4.2.1. KIOLDÁSI KÍSÉRLETEK IONCSERÉLT VÍZ OLDÓSZERREL

Az átfolyásos rendszerű EHPV reaktorban fluidum-közet reakciókat végeztem ioncserélt vízzel a HTL321, HTL322 és HTL324 mintákon 200 °C hőmérsékleten. A kísérletek eredményeként létrejött fluidummintákban a gyakori elemek koncentrációját a szilárd közetek elemösszetételeire normálva a 19. ábra szemlélteti, míg a kritikus elemek koncentrációját a 20. ábra mutatja.



19. ábra: A gyakori elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 200 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ioncserélt vízzel való, rendre 52, 48 és 25 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételeire normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

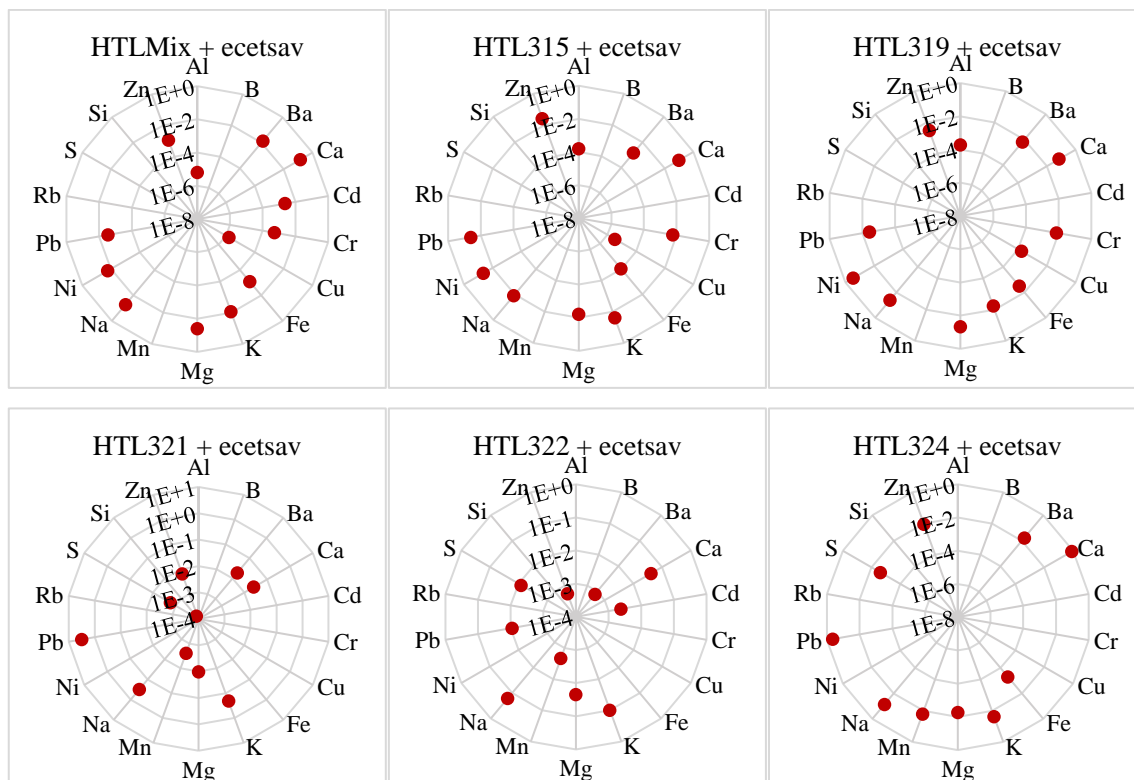
A gyakori elemek koncentrációinak összege a HTL321 jelű mintában hozzávetőlegesen 1000 ppm (amelyből 380 ppm Ca és 380 ppm S), a HTL322 jelű mintában 90 ppm (amelyből 40 ppm Ca és 27 ppm S), és a HTL324 jelű mintában 940 ppm (amelyből 480 ppm Ca és 360 ppm S). Az átfolyásos rendszerű kísérletek ioncserélt vízzel összesen 400 ppb kritikus elemet mobilizáltak a HTL321 jelű minta esetében, 680 ppb koncentrációt a HTL322 jelű és 520 ppb koncentrációt a HTL324 jelű minta esetében. A kritikus elemek közül a Sr érte el a legmagasabb koncentrációt, amely rendre 94%, 94% és 76%-a volt az összes kritikus elemnek mintákban. A stroncium kioldásának hatékonysága is magas a HTL321 és a HTL324 szilárd mintákkal elvégzett reakciók esetében. A reakciók során több potenciálisan hasznos elem közül a Sb, Mo és W volt még kimutatható.



20. ábra: A kritikus elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 200 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ioncserélt vízzel való, rendre 52, 48 és 25 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd kőzetek elemösszetételére normalva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

#### 4.2.2. KIOLDÁSI KÍSÉRLETEK ECETSAV OLDÓSZERREL

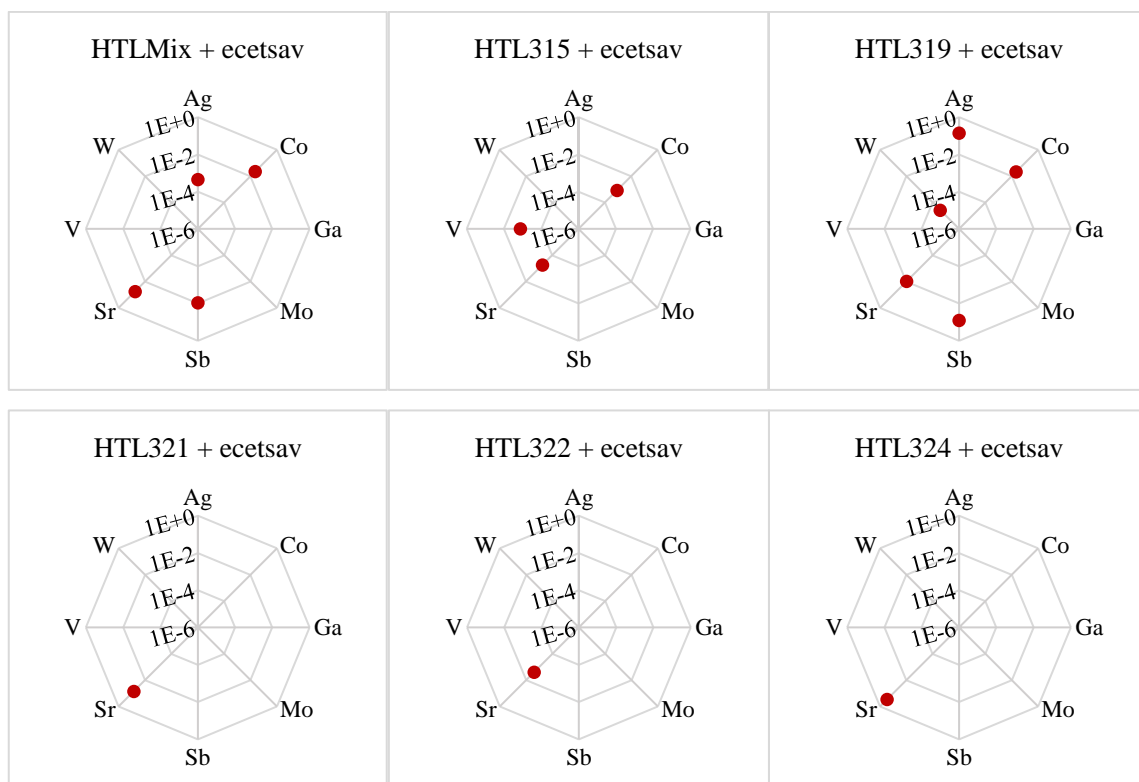
Az EHPV reaktorban átfolyásos rendszerű kísérleteket végeztem 0,1 M koncentrációjú ecetsavval is. A kioldott fluidummintákban túl magas volt a teljes oldott anyag tartalom, ezért nem lehetett a korábban is alkalmazott ICP-MS elemzést elvégezni, helyette egy más koncentrációtartomány mérésére is alkalmas ICP-OES elemzést végeztünk. Ennek az elemzési módszernek magasabb kimutatási határai vannak néhány fontos elem esetében, ezért ez a módszer csak a legnagyobb mértékben kioldott elemek koncentrációjának meghatározására használható. Az egyes mintákból mért elemek koncentrációit a kiindulási szilárd kőzetekre normalva a 21. ábra mutatja.



21. ábra: A gyakori elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 250 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ecetsavval való, rendre 36, 37, 42, 27, 38 és 48 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd közetek elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

A gyakori elemek koncentrációinak összege hozzávetőlegesen 1060 ppm a HTLMix esetében, 100 ppm a HTL315, 80 ppm a HTL319, 2150 ppm a HTL321, 1150 ppm a HTL322 és 1680 ppm a HTL324 jelű minta esetében. A fluidummintákban a legnagyobb koncentrációban előforduló elem a Ca volt, rendre 57%, 36%, 10%, 61%, 33% és 75% koncentrációt elérve a gyakori elemek közül. A kalcium mobilizációja minden kísérletben hatékony volt. A HTLMix és HTL322 jelű minták esetében jelentős Pb mobilizáció történt, amely 240 ppm és 540 ppm koncentrációban volt kimutatható a mintákban.

250 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson 0,1 M koncentrációjú ecetsavval folytatott reakció után a kritikus elemek koncentrációja rendre 9020 ppb, 230 ppb, 1100 ppb, 1100 ppb, 2840 ppb, és 1530 ppb volt a HTLMix, HTL315, HTL319, HTL321, HTL322, és HTL324 jelű mintákban. Az Ag, Co, Ga, Mo, Sb, Sr, V és W elemek koncentrációját a szilárd közetekre normálva a 22. ábra mutatja.



22. ábra: A kritikus elemek koncentrációja a kioldásos fluidummintákban, 250 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomáson, ecetsavval való, rendre 36, 37, 42, 27, 38 és 48 perc reakció után. Az értékek a kiindulási szilárd kőzetek elemösszetételére normálva vannak feltüntetve, az adatpontok hiánya kimutatási határ alatti koncentrációt jelent.

A HTLMix jelű mintában 8000 ppb koncentrációjú Sb mellett Sr és Ag kioldását sikerült kimutatni, rendre 900 ppb és 20 ppb koncentrációban. A HTL315 jelű mintában 200 ppb koncentrációjú Co és 10 ppb koncentrációjú V mellett Sr is előfordult. A legtöbb különböző elemet a HTL319 jelű mintából sikerült mobilizálni, amely 440 ppb Sb, 95 ppb Sr, 90 ppb Ag, 9 ppb Co mellett jelentős mennyiségű W is mobilizálódott, 470 ppb koncentrációban. A HTL321, HTL322 és HTL324 jelű minták esetében Sr jelenlétét sikerült kimutatni rendre 1090 ppb, 2840 ppb és 1530 ppb koncentrációban.

#### 4.3. A MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE

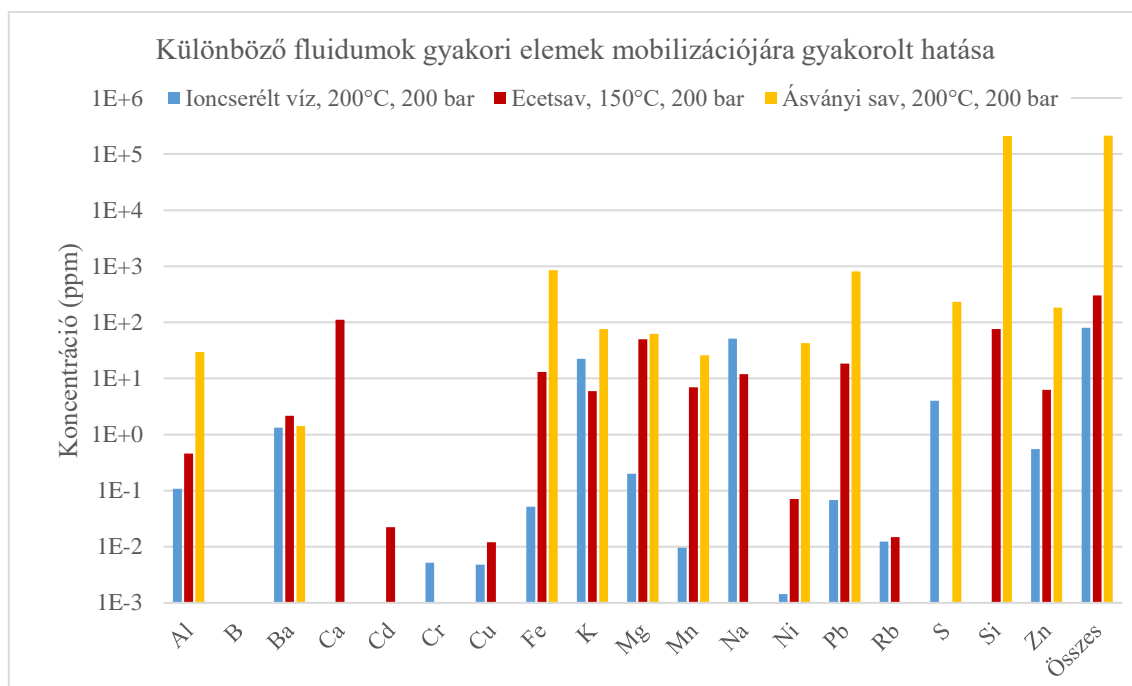
Az előző fejezetben bemutatott mérések lehetővé teszik, hogy a különböző alacsony koncentrációjú oldószerek kioldási hatékonyságát elemezzem, a gyakorlatban való hasznosíthatóságot is szem előtt tartva. A kémiai szempontból agresszívabb fluidumok, mint például az ásványi sav, egyértelműen hatékonyabban oldják a kőzetet és a hozzá társult ásványokat, de ez nem az egyetlen mérlegelendő szempont egy ilyen rendszernél.

Nagyon fontos szempont az alkalmazott fluidumok környezeti, illetve rezervoárra gyakorolt hosszútávú hatása is. Amíg az ásványi sav magasabb koncentrációban volt képes mobilizálni a kritikus elemeket, a kőzet kevésbé hasznos gyakori elemeiből is jelentős mennyiséget oldott ki. Ez gondot okozhat, különösen az elhasznált fluidum visszasajtolása során, mert a kiemelten magas oldott anyag koncentrációja miatt kiválások, eltömődések jelentkezhetnek. Továbbá az ilyen fluidumok nagy valószínűséggel a kút és a felszíni infrastruktúra integritását is veszélyeztetnék, amely jelentős negatív környezeti hatást eredményezne.

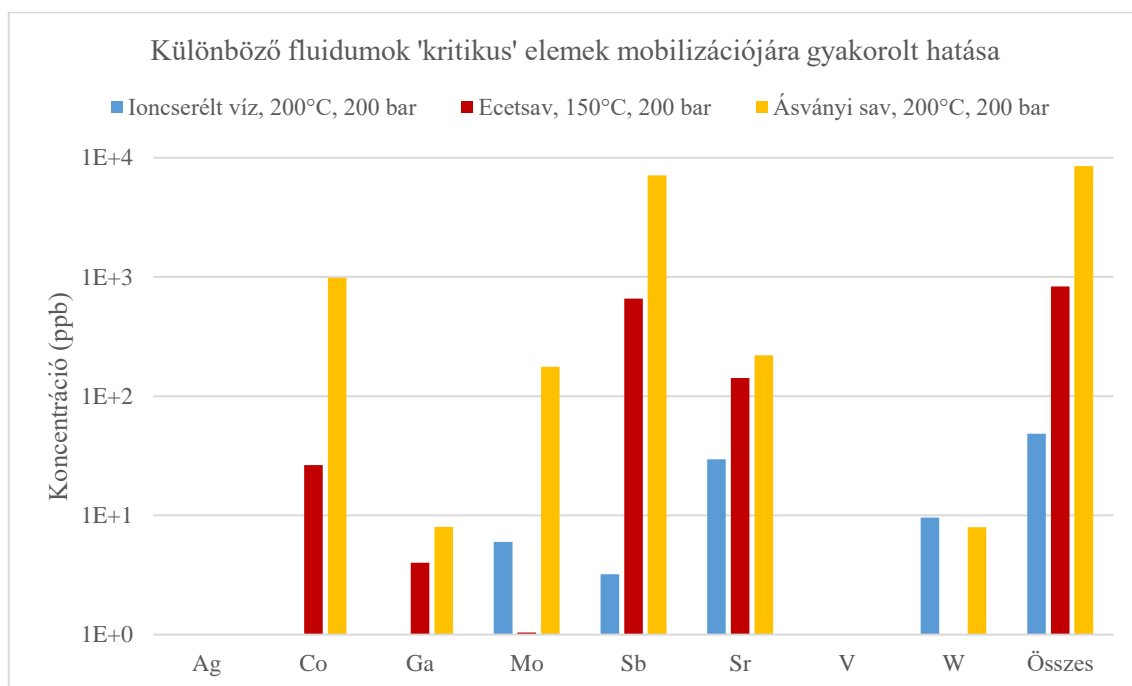
A kevésbé erős oldószerek, mint például a víz, gyenge savak vagy szerves oldószerek alkalmazása társadalmilag és környezetileg jobban elfogadható, azonban ezek egyértelműen kisebb hatékonysággal mobilizálják a számunkra hasznos anyagokat is. Ezért mérlegelendő a potenciális oldószerek relatív hatékonysága.

#### **4.3.1. KÜLÖNBÖZŐ OLDÓSZEREK ÖSSZEHASONLÍTÁSA**

A vizsgált fluidumok (ioncserélt víz, ecetsav, ásványi sav) kioldási hatékonyságának összehasonlításához 1-1, egymáshoz hasonló paraméterekkel lezajlott kísérletet választottam ki, amelyen keresztül szemléltetem az eredményeket. A különböző fluidumok gyakori elemek mobilizációjára gyakorolt hatását a 23. ábra, a kritikus elemek mobilizációját a 24. ábra mutatja. Az ábrák a HTLMix szilárd minta reakciójának adataiból készültek, batch reakció során, ioncserélt víz esetében 200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 670 óra hosszáig, a 0,1 M koncentrációjú ecetsav 150 °C hőmérsékleten, 200 bar nyomáson 1000 óráig és a 0,13 M koncentrációjú ásványi sav 200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 530 óráig tartott a kísérlet.



23. ábra: Különböző fluidumok gyakori elemek mobilizációjára gyakorolt hatása a HTLMix szilárd mintából, batch reakció során ioncserélt vízzel (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 670 óra hosszáig), ecetsavval (150 °C hőmérsékleten, 200 bar nyomáson 1000 óráig) és ásványi savval (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 530 óráig).



24. ábra: Különböző fluidumok kritikus elemek mobilizációjára gyakorolt hatása a HTLMix szilárd mintából, batch reakció során ioncserélt vízzel (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 670 óra hosszáig), ecetsavval (150 °C hőmérsékleten, 200 bar nyomáson 1000 óráig) és ásványi savval (200 °C hőmérsékleten 200 bar nyomáson 530 óráig).

Az összes kioldott gyakori elem koncentrációja a vizsgálatok eredményeként létrejött fluidummintákban hozzávetőlegesen 80 ppm, 300 ppm és 213000 ppm az ioncserélt víz, 0,1 M koncentrációjú ecetsav és 0,13 M koncentrációjú ásványi savval zajlott kísérlet után. Az óriási mértékű emelkedés a kioldott elemek koncentrációjában javarészt a kísérlet során mobilizált szilícium miatt van, amely 211000 ppm koncentrációban oldódott ki az ásványi savval való reakció után. Ez a rendszerben jelenlévő szilikátok (főleg kvarc) nagymértékű mobilizálásából adódik, amelyet a hasonlóan savas kémhatású fluidumok és ilyen extrém magas Si koncentráció esetén a közetminta mátrix anyagának magas hatékonyságú kioldása eredményez. Egy geotermikus rendszerben hasonló kioldási reakciók a szilárd anyagok térfogatcsökkenéséhez és ehhez kapcsolt porozitásnövekedéshez vezetnek. Ezáltal a fémtartalmú formáció egyre nagyobb felületei válnak hozzáférhetővé és a rendszer permeabilitása is nő. Ez a rendszeren keresztüláramló fluidumok szempontjából kedvező. Ugyanakkor a nagy mennyiségű oldott anyag miatt a kitermelt fluidum kirakódásokat, eltömődéseket és ezáltal a rendszer hűlését is okozhatja.

Ezen megfigyelések a hasonló, jó oldószerek kettősségét emeli ki, amely a feljavítja a rezervoár hidraulikai tulajdonságait a permeabilitás növekedésén keresztül, azonban kirakódásokhoz és eltömődésekhez is vezet a felszíni infrastruktúrában.

A mérések során észlelt összes kritikus elem koncentrációja 50 ppb az ioncserélt vízzel, 830 ppb az ecetsavval és 8500 ppb az ásványi savval zajlott reakció esetén. A savasság mértéke és a mobilizált elemek koncentrációja között erős kapcsolat áll fenn. A vizsgálataink során magas hőmérsékleten (250 °C-300 °C) az ásványi sav volt a legjobb oldószer, amely magas koncentrációban oldott ki fémeket is és nagy mennyiségű alumíniumot és szilíciumot is mobilizált, amelyek a gyakorlatban magasabb kockázattal járnak a kiválások és eltömődések tekintetében. Az ecetsav közepes mennyiségű fémeket oldott ki a szilárd mintákból, ugyanakkor lényegesen kevesebb alumíniumot és szilíciumot mobilizált, mint az ásványi sav. Emiatt az ecetsav egy jövőben is kioldásra használható oldószernek tűnik, amely egy jó kompromisszum a kioldott fémek és a lerakódás kockázata között. Egy ásványi sav geotermikus rendszerben történő alkalmazása szintén sokkal több kihívást rejt magában a szállítás, kezelés, tárolás és környezeti hatások miatt.

A kioldott kritikus elemeket tekintve az ecetsav hatékonyabbnak bizonyult, mint az ioncserélt víz, de kevésbé volt hatékony, mint az ásványi sav (mind a kioldott anyagok

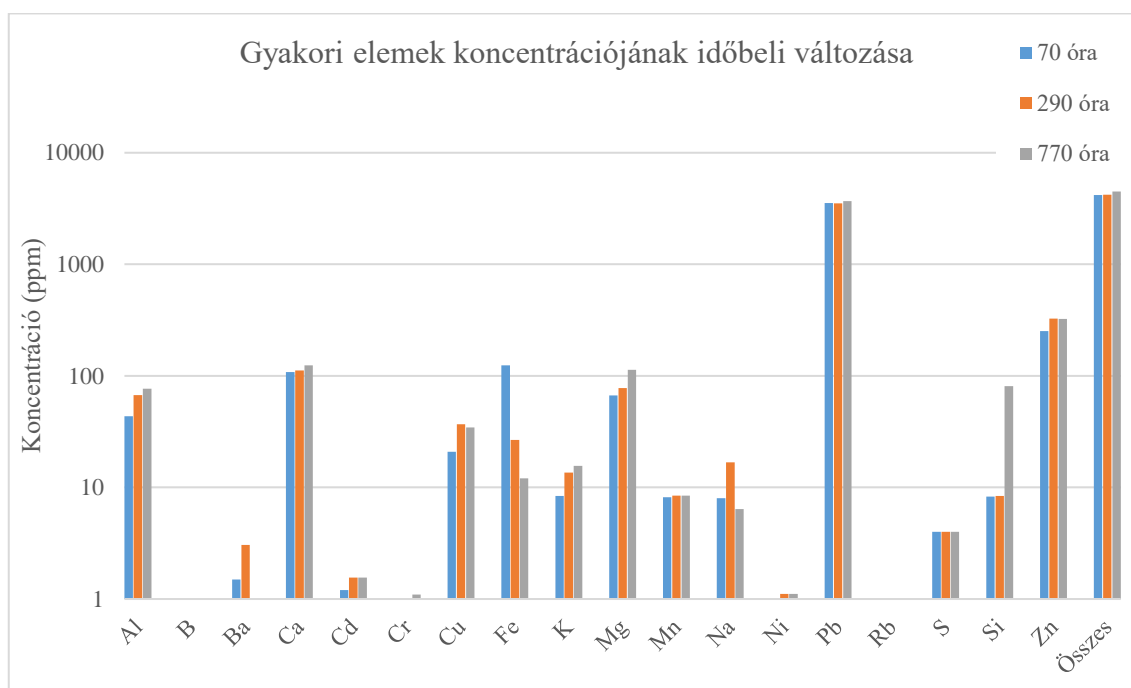


koncentrációját, mind a kioldott anyagok spektrumát tekintve). Annak ellenére, hogy nehézkes a környezeti hatást számszerűsíteni és összevetni, nem valószínű, hogy egy olyan agresszív fluidum, mint az ásványi sav környezetvédelmi szempontból elfogadható lenne (még az itt alkalmazott, meglehetősen alacsony koncentrációban sem).

Az eredmények alapján egy olyan enyhe oldószer, mint az ecetsav, amely széleskörben elfogadott és a mindennapi használatban is alkalmazott, jelentős kioldási potenciállal rendelkezik. Ebben az esetben az ioncserélt vízhez képest az ecetsav közel 20-szoros növekedést eredményezett a kioldott kritikus elemek koncentrációjában. Természetesen az ecetsav nem feltétlenül alkalmazható minden körülmény mellett, például a szerves savak magasabb hőmérsékleten lebomlanak (amely egy geotermikus rendszer esetében hosszútávon még előny is lehet), azonban ezen eredmények megvilágítják az ilyen egyszerű fluidumok EGS-ben történő fémek kioldási reakcióira való alkalmazhatóságát is.

### 4.3.2. BATCH KÍSÉRLETEK IDŐBELI VÁLTOZÁSA

A tartózkodási idő optimalizálásához szükséges a kioldási reakciók időbeli változásának ismerete. A batch kísérletek során a HTLMix szilárd minta 0,13 M koncentrációjú ásványi savval reagált 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomáson. A reakció közben mintát vettünk 70, 290 és 770 óra elteltével, ezen minták elemi koncentrációit mutatja a 25. ábra.



25. ábra: A HTLMix szilárd mintából 0,13 M koncentrációjú ásványi savval, 100 °C hőmérsékleten és 200 bar nyomás alatt batch reaktorban előállított fluidumminta különböző elemeinek koncentrációja rendre 70 óra, 290 óra és 770 óra reakció után.

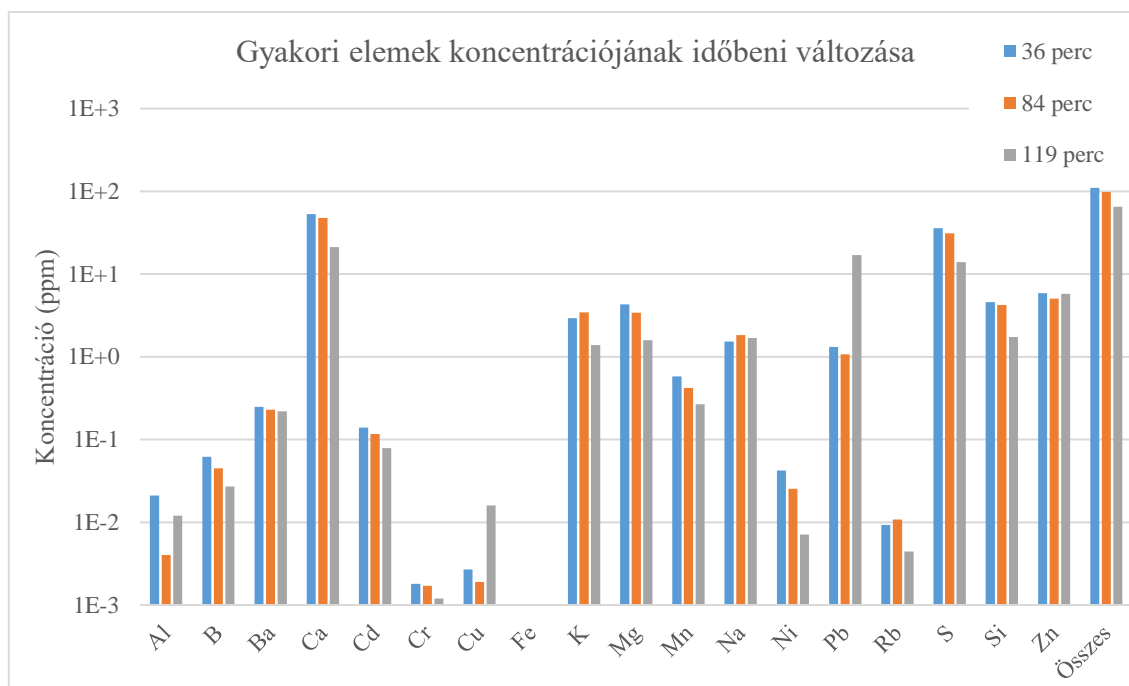
A mért elemek koncentrációinak összege az első (70 óra reakció utáni) mintában hozzávetőlegesen 4190 ppm, a második (290 óra reakció utáni) mintában 4220 ppm és 4480 ppm a harmadik (770 óra utáni) mintában. A trend egy kismértékű monoton növekvést mutat a legtöbb kioldott elem koncentrációjának esetében. Egy szembetűnő kivétel ez alól: a vas koncentrációja, amely egy kezdeti magas érték után az idővel folyamatosan csökken. Ennek magyarázata lehet az oldatból való kicsapódás vagy ezen elem megkötődése. A kioldás hatékonysága a legnagyobb a kísérlet elején, és az idő előrehaladtával minden vizsgált elem esetén csökken. Különösen magas volt a Pb koncentráció: hozzávetőlegesen 3530 ppm, 3520 ppm és 3680 ppm, rendre 70 óra, 290

óra és 770 óra reakció után. A kioldás a kísérlet elején volt a leggyorsabb, 70 óra alatt 3530 ppm koncentrációjú ólom mobilizálódott, majd ez a kioldási sebesség radikálisan csökkent, további 150 ppm koncentrációjú oldódott ki a fennmaradó 700 órányi kísérlet alatt. Ez a kémiai egyensúly gyors bekövetkezésére utal.

A kémiai reakció (és természetes hőcserélő) számára az elérhető felület kritikus fontosságú a nyersanyag mobilizációjához. Az ásványos kőzetek gyors feloldódása miatt a reakcióhoz elérhető felület stimulációval való megnövelése hatékonyabb lenne a kioldott mennyiség megnöveléséhez, hasonlóan ahhoz, mintha a fluidum áramlási útjának hosszát vagy a tartózkodási időt növelnénk meg a rezervoárban (Szanyi et al., 2016). Egy geotermikus rendszer szintjén ez azt jelenti, hogy a fémfeldúsulás vagy az érces célterület kimerülő forrás, ezért a hasznos tömegek kinyerése a projekt korai szakaszában a leghatékonyabb, és idővel valószínűleg gyorsan csökken (Szanyi et al., 2017). Valamely fém kinyerésére alkalmas létesítmény élettartama nagyban függ a geológiai formáció minőségétől és kiterjedésétől, de minden bizonnyal jóval rövidebb lenne, mint magának a geotermikus energián alapuló erőműnek az élettartama. A rezervoármenedzsment azért rendkívüli fontosságú, mivel a beszajtott fluidum számára a friss felületekkel való érintkezés az optimális fémkinyerésre. Ehhez a regionális hidrológiai rendszer áramlási viszonyainak megváltozása, vagy mechanikai stimuláció által létrehozott új, friss felületek szükségesek.

#### **4.3.3. ÁTFOLYÁSOS KÍSÉRLETEK IDŐBELI VÁLTOZÁSA**

Az elérhető friss és nagy méretű érintkezési felületen kívül a jövőbeni potenciális fémkinyerés másik limitáló faktora a rezervoáron keresztüláramoltatható, elérhető „friss” fluidum térfogata. A fenti batch kísérletek alapján a lezajlott reakciók sebessége drasztikusan csökken a kémiai egyensúly elérése utáni néhány tíz órában. Emiatt a batch kísérletek összehasonlítása és kiegészítése átfolyásos rendszerű kísérletekkel tanulságos lehet. Egy, az átfolyásos rendszerű EHPV reaktorban lezajlott kísérlet eredményeként létrejött fluidumnak az első 36 perc, a 37-84 perc és a 85-119 perc időintervallumokban mért gyakori elemek koncentrációját mutatja a 26. ábra.



26. ábra: A HTL322 szilárd mintából ioncserélt vízzel, 200 °C hőmérsékleten és 250 bar nyomás alatt átfolyós rendszerű reaktorban előállított fluidumminta különböző elemeinek koncentrációja rendre 36 perc, 84 perc és 119 perc reakció után.

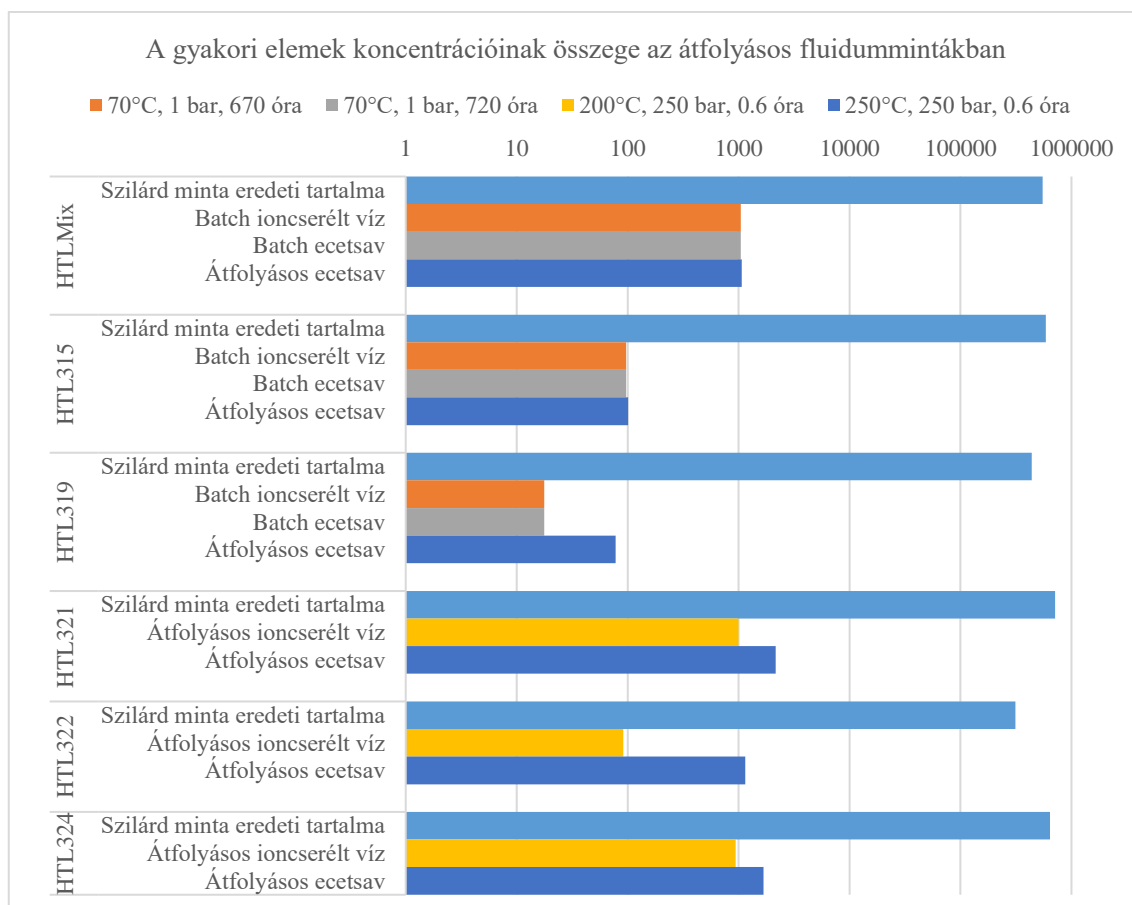
A mért elemek koncentrációja az első mintában hozzávetőlegesen 110 ppm, a második mintában 98 ppm és 65 ppm a harmadik mintában. A megjelenő trend nem specifikus egyetlen elemre sem, a Ca koncentrációi (53 ppm, 47 ppm és 21 ppm), a Mg koncentrációi (4 ppm, 3 ppm és 1,5 ppm), a Mn koncentrációi (580 ppb, 420 ppb és 270 ppb), a S koncentrációi (35 ppm, 30 ppm és 15 ppm) és a Si koncentrációi (5 ppm, 4 ppm és 1,5 ppm) más elemek mellett mind követik a trendet. Annak ellenére, hogy a kioldott gyakori elemek koncentrációja az időben növekedett, a növekedés mértéke csökkent.

Az átfolyós rendszerű kísérletek eredményeiből készült grafikon tendenciája is gyors kioldásos reakciót jelez. A szilárd anyagok kioldása a kísérlet elején a leggyorsabb, majd alacsonyabb ütemben folytatódik. Ez megfontolandó kulcs faktor, amikor egy EGS áramlási sebességét tervezzük, mivel ez a fluidum rezervoárban való tartózkodási idejét befolyásolja. Amikor a fém kioldást és kinyerést szeretnénk kombinálni a geotermikus energia hasznosításával, a kőzet kioldási folyamatainak hosszabb kontaktideje lenne a fémek mobilizálására, mint ebben a kísérletben demonstráltak, ezért ezen eredmények egy minimum értékhatárként tekintendők.

Mindkét kísérleti összeállításban egész kőzet helyett szilárd minta őrlményt használtunk. Az anyagnak a leőrölt formája nagy felülettel és magas felületi energiával rendelkezik, melyet a mintaelőkészítés okoz, ezáltal magas kioldási sebességet eredményezve a kísérletek alatt. Ugyanez történhet egy olyan geotermikus rezervoárban is, amelyet valamilyen stimulációs technológiával feljavítottak. Az új, friss felületek, amellyel a fluidum reakcióba léphet, magas kezdeti kioldási teljesítményt mutatnak, ez azonban az idő előrehaladtával lecsökken. Ha a rezervoáron nem végeztek mesterséges serkentést, a kioldási reakciók sebessége alacsonyabb, de egyenletes lehet, mert a friss felületek aránya a rezervoárban relatíve alacsony. A batch kísérletek esetében a fluidum-kőzet kölcsönhatások átlagos kontaktideje hozzávetőlegesen 30 nap volt, az átfolyásos rendszerű kísérleteknél kevesebb, mint egy óra (de sokkal több szilárd anyag, ebből kifolyólag nagyobb elérhető kontaktfelület). Egy működő EGS erőműben Európában a fluidum átlagos tartózkodási ideje a rezervoárban áramlási útvonaltól függően 23 nap volt (Genter et al., 2013; Schill et al., 2017). Ezen faktorok figyelembevétele fontos lesz a jövőben egy ilyen projekt életciklus elemzésénél, mivel eleinte nagy valószínűséggel magas intenzitású fémkioldás és termelés várható, amely intenzitás a rezervoárstimuláció vagy az új felületek hozzáférhetősége nélkül idővel jelentősen lecsökken.

#### 4.3.4. BATCH ÉS ÁTFOLYÁSOS KÍSÉRLETEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

A batch kísérletek előnye, hogy segítségével viszonylag gyorsan megismerhetők a különböző fluidumok kioldási potenciálja, azonban az általuk nyert tapasztalatot nehezen lehet összehasonlítani egy valós geotermikus rendszerrel, mert a batch kísérletekben rendkívül nagy a fluidum-közet arány és zárt rendszernek tekinthetők, bármiféle friss fluidum betáplálás nélkül. Ennek a hátránynak a kiküszöbölése érdekében végeztem átfolyásos rendszerű kioldásos kísérleteket is, melyek közvetlen összehasonlítási alapot biztosítottak a két különböző rendszerhez. A 27. ábra és a 28. ábra összegzi az ioncserélt vízzel és ecetsavval végzett kísérleteket. Az a 27. ábra a gyakori elemek koncentrációinak összegeit hasonlítja össze, a 28. ábra a kritikus elemek koncentrációit szemlélteti. Az összehasonlítás alapját szolgáltató adatok a függelékben találhatók.

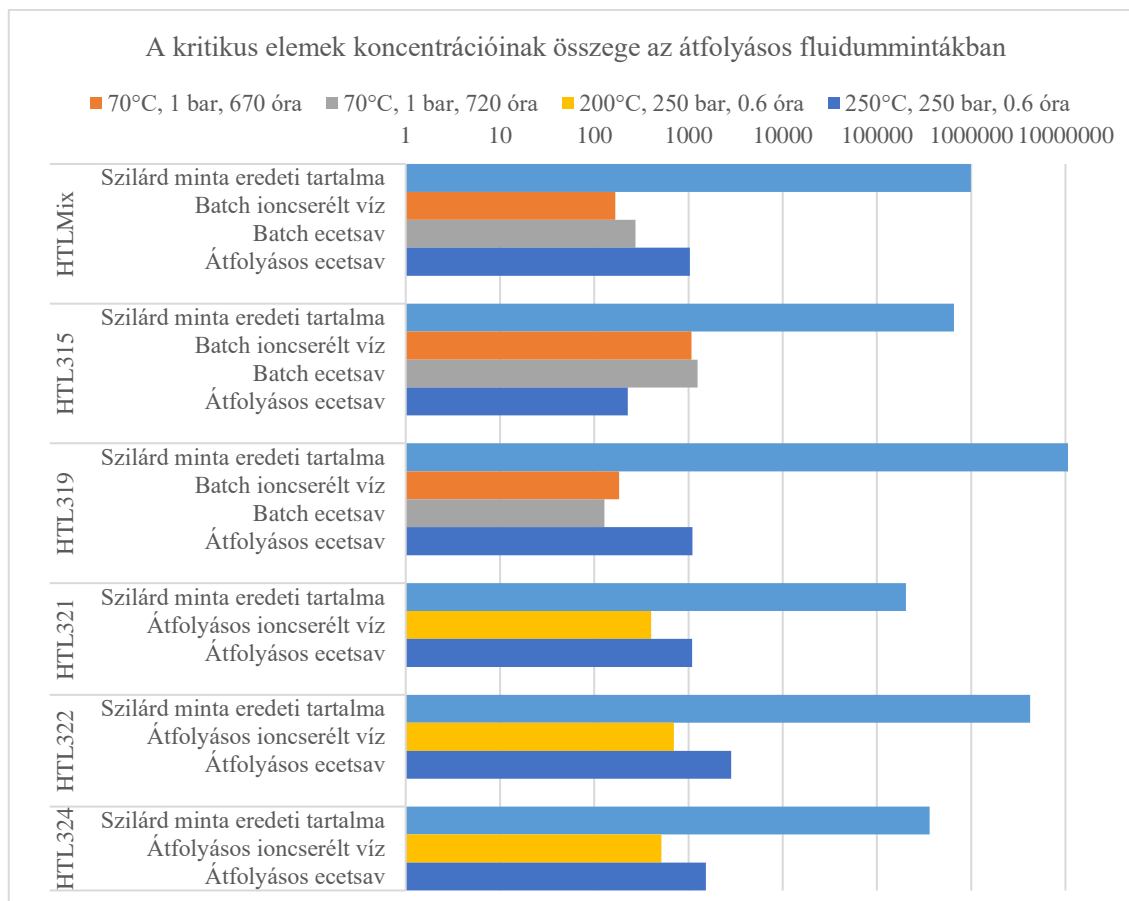


27. ábra: Összehasonlító diagram az egyes mintákban észlelt gyakori elemek koncentrációjáról. Az ábrázolt értékek ppm mértékegységűek.

Ahogy a 27. ábra mutatja, az ecetsav sokkal jobb hatékonysággal oldja a gyakori elemeket az ioncserélt vízhez képest. A HTL322 szilárd mintával folytatott kísérlet jó példa erre, ahol az ecetsav (a kiindulási tartalom 0,368%-át mobilizálva) 13-szor több gyakori elemet volt képes mobilizálni, mint az ioncserélt víz (a kiindulási tartalom 0,029%-át mobilizálva). Ezen példák alapján az átfolyósos rendszerű kísérletek némileg magasabb összes kioldott anyag koncentrációt eredményeztek, a rövid tartózkodási idő ellenére is. Ennek magyarázata lehet részben, hogy a batch kísérletek fluidum-közet aránya nagyobb az átfolyósos kísérletekben jellemző aránynál, emellett pedig ezen eredmények megerősítik azt is, hogy a kémiai reakció számára elérhető friss felületek nagysága egy fontos tényező a kioldási reakciók meghatározásakor. Az átfolyósos rendszerű reaktorban lezajlott kioldási reakciók gyorsaságát tekintve meglehetősen magas oldott anyag koncentrációk érhetők el akár egy olyan rezervoárban is, amelyben az elérhető friss, szabad felületek nagysága a kísérletek során alkalmazottnál korlátozottabb, figyelembe véve a lényegesen hosszabb tartózkodási időt a fluidum és az ásványos közet között is. Ezen reakciók spider diagramjai a kioldott anyagok elemi összetételét tekintve mindkét kísérleti összeállításban hasonló mintát mutatnak.

Néhány átfolyósos rendszerű kísérlet során (például HTL321 szilárd minta 0,1 M ecetsavval való reakciója) egyes elemek kimagaslóan magas (1000 ppm-nél nagyobb) koncentrációban oldódtak ki. Általánosságban a Ca, Fe, Mg és S voltak a legnagyobb arányban előforduló elemek a kioldásos fluidummintákban, ezek mindegyike kirakódás kialakulásához kapcsolható. A laboratóriumi kísérletek során azonban sem a reaktorokban, sem a csövezésekben nem fordult elő kirakódás vagy eltömődés. A 28. ábra a batch és átfolyósos rendszerű kísérletek során kioldott, korábban kiválasztott kritikus elemek koncentrációit hasonlítja össze.

A kritikus elemek kioldása során tapasztalható trend a gyakori elemeknél tapasztaltakhoz hasonlít. Az ecetsav mindkét kísérleti összeállításban jóval hatékonyabbnak bizonyult az ioncserélt víznél. A HTLMix szilárd mintából a 0,1 M koncentrációjú ecetsav batch reaktorban összesen 300 ppm gyakori és 830 ppb kritikus elemet, átfolyósos rendszerben 1060 ppm gyakori és 1030 ppb kritikus elemet mobilizált. Az átfolyósos rendszerű kísérletekben rövidebb idő alatt, de nagyobb hatékonysággal zajlott le a kioldási reakció.



28. ábra: Összehasonlító diagram az egyes mintákban észlelt kritikus elemek koncentrációjáról. Az ábrázolt értékek ppb mértékegyséűek.

Az egyik leghatékonyabb kritikus elem kioldás is átfolyósos rendszerű kísérleti összeállításban történt, a HTL321 szilárd minta 0,1 M koncentrációjú ecetsavval való reakciójából, ahol az eredeti tartalom 0,54%-a mobilizálódott. Ez a kioldási hatékonyság arány másfélszer jobb a gyakori elemek kioldásakor tapasztalt legjobb eredményénél. A kritikus elemek közül a legmagasabb koncentrációban a Sr, Co, W és Mo elemek mobilizálódtak, ezzel jelentős potenciált mutatva a jövőbeni vizsgálatoknak, különösen a volfrám és kobalt elérhetőségének és használatának kritikussága miatt.



## 5. VOLFRÁM KIOLDHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA VOLFRÁMTARTALMÚ MINTÁKBÓL

A volfrám kioldásának hatékonyságát átfolyásos rendszerű, fűthető reaktorban, 200 °C, 250 °C és 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc és 1,0 ml/perc áramlási sebességek mellett vizsgáltam annak érdekében, hogy megtaláljam a legmegfelelőbb fizikai körülményeket a volfrám mobilizációjához.

Egy geotermikus rezervoárban áramló fluidum közzel való reakciójának meghatározó eleme a tartózkodási idő. Becslése történhet áramlás- és hőtranszport számításokkal, nyomjelző tesztek és monitoring vizsgálatok segítségével. Egy rezervoárban a fluidum és a kőzet közötti kölcsönhatások különböző oldódási és kicsapódási folyamatokat eredményezhetnek, különösen akkor, ha alacsony oldott anyag tartalmú fluidumot sajtolnak az EGS-be (Huenges, 2010). Ez a természetes folyamat többnyire mesterségesen kontrollálható és testre szabható úgy, hogy a fluidum számunkra kedvező anyagokat oldjon ki.

A geotermikus energia használat gazdasági mutatóinak javítására kiemelt figyelmet kaptak a termálvizek további hasznosítási lehetőségei. Ennek eredményeként a lítium volt az első olyan anyag, amelyet geotermikus fluidumból gazdaságosan kivontak és hasznosítottak. Ma a lítium kinyerése egyaránt történik üledékes, felzikus és mafikus magmás környezetből Németországban (Insheim), Új-Zélandon (Kennedy, 1961; Mroczek et al., 2015) és az Amerikai Egyesült Államokban (Bourcier et al., 2005; Kesler et al., 2012; Neupane & Wendt, 2017). A németországi Insheim geotermikus erőmű a legfrissebb kitermelésre kijelölt terület, ahol átlagosan 180 ppm lítium koncentrációjú geotermikus fluidumból fognak 70 l/s hozammal kitermelni végső soron akkumulátor minőségű lítiumot. A becsült lítiumforrás 136000 tonna, melyet a működő geotermikus erőmű termelése mellett terveznek kinyerni (Vulcan, 2020). EGS kialakításához a magmás kőzetek is optimálisak lehetnek, így az energiatermeléshez kapcsoltn fémek kinyerése is megvalósítható opció lenne (Németh et al., 2016; Kilpatrick et al., 2017; Szanyi et al., 2017). Az ilyen módon történő lítiumtermelés megvalósíthatósága jó motiváció arra, hogy más anyagok kitermelésének a lehetőségét is feltérképezzük.

A volfrám Európai Unió technológiai és gazdasági fejlődéséhez szükséges kritikussága és kivételes tulajdonságai miatt nélkülözhetetlen nyersanyag. Gyakran előfordul a természetben volframátként, amely más anionokkal és önmagával képes

polimereket alkotni (Bednar et al., 2008). A hasznosítása ércből (0,3%–1%  $\text{WO}_3$ ), érc koncentrátumból (7%–60%  $\text{WO}_3$ ) és fémhulladékból (40%–95%  $\text{WO}_3$ ), illetve potenciálisan nemkonvencionális termelésből, mint például a geotermikus fluidumokkal történik (Onozaki et al., 1976; Luo et al., 2003). Che et al. (2013) vizsgálataik során 12 ppm és ennél lényegesen magasabb volfrámkoncentrációkat mutattak ki természetes (granitoid vagy pegmatoid) környezetekből. Tanulmányukban azt találták, hogy a volfrámot magas koncentrációban tartalmazó kőzetek gyakran lítiumban is gazdagok. Emiatt a magmás rezervoárokból történő lítiumtermelés potenciálisan analóg technikát jelenthet a hasonló környezetből való volfrámtermeléshez.

A globális konvencionális volfrámtermelés 82%-a Kínában zajlik, ezt követi Vietnám (6%), Oroszország (2%) és Kanada (2%). Volfrámot európai országokban is bányásznak: Egyesült Királyság, Ausztria, Portugália és Spanyolország van a volfrámot bányászó országok között, ezen bányák összes termelése azonban a globális termelés csupán hozzávetőlegesen 2,7%-át adja (Sverdrup et al., 2017; Tkaczyk et al., 2018). A volfrám felhasználását tekintve évente 5-8%-os növekedést becsülnek, amely a jövőben potenciális problémát jelenthet, ha a kínai export csökken a megnövekedett belföldi igény miatt (Pulidindi & Chakraborty, 2018). Ásványokat tekintve a volfrám fő forrása a volframit ((Fe,Mn) $\text{WO}_4$ , a teljes termelés fele), a scheelit ( $\text{CaWO}_4$ , a teljes termelés harmada), a ferberit ( $\text{FeWO}_4$ ) és a hübnerit ( $\text{MnWO}_4$ ). Az egyes ásványok volfrámtartalmát a 6. táblázatban mutatom be.

A volfrámtermelésre másodlagos források is elérhetők (a teljes termelés hozzávetőlegesen 4%-a), valamint az újrahasznosítás is jelentős forrást biztosít (a teljes termelés 35%-50%-a), amelynél potenciális növekedés várható (Sverdrup et al., 2017).

6. táblázat: A legjelentősebb volfrámtartalmú ásványok.

Ásvány	Kémiai név	Összetétel	$\text{WO}_3$ tartalom (%)
Ferberit	Vas-volframát	$\text{FeWO}_4$	76,3
Hübnerit	Mangán-volframát	$\text{MnWO}_4$	76,6
Stolzit	Ólom-volframát	$\text{PbWO}_4$	50,9
Scheelit	Kalcium-volframát	$\text{CaWO}_4$	80,6
Volframit	Vas-mangán-volframát	(Fe,Mn) $\text{WO}_4$	76,3–76,6

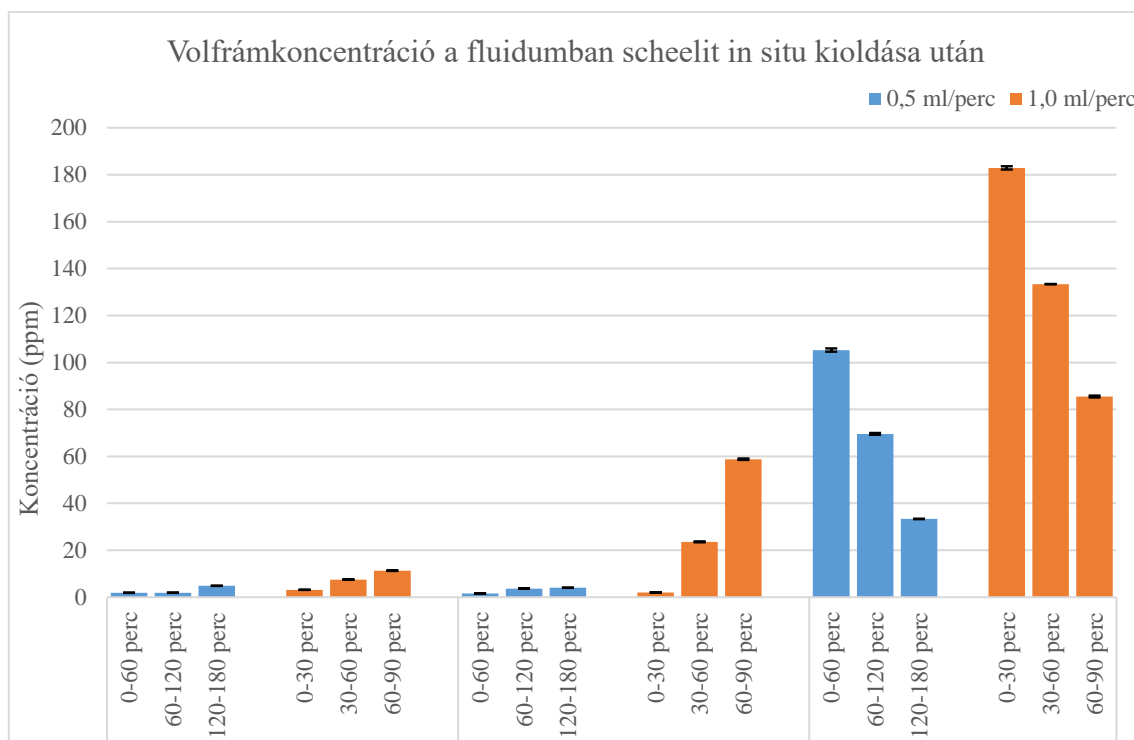
## 5.1. SCHEELIT OLDHATÓSÁGÁNAK IN SITU VIZSGÁLATA IONCSERÉLT VÍZ OLDÓSZERREL

A volfrám mobilizálás potenciálját különböző, környezeti szempontból is elfogadható fluidumokkal (ioncserélt víz, ecetsav, ásványi sav, nátrium-hidroxid) vizsgálok, a korábban bemutatott EHPV reaktorban átfolyásos rendszerben. Annak érdekében, hogy az egyes ásványok oldhatóságot befolyásoló hatását izolálhassam, a kezdeti kísérletek tiszta, volfrámtartalmú ásványokkal (scheelit és ferberit) zajlottak. Ezek után scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékével vizsgáltam különböző fluidumok volfrám kioldásának hatékonyságát. Az EHPV reaktort scheelit és kvarchomok keverékével töltöttem meg, amelyből a scheelit tömege 8 g volt. A  $\text{CaWO}_4$  szilárd minta volfrámkoncentrációja 343 ppm volt.

A tisztán scheelittel, átfolyásos rendszerben folytatott kísérletek részletes paramétereit a 7. táblázat tartalmazza. A 29. ábra az egyes kísérlet során létrejött kioldási fluidummintákban mért volfrámkoncentrációt mutatja.

7. táblázat: Scheelit és ioncserélt víz egyes kioldási reakcióinak fizikai paramétereit és eredményeit.

Minta azonosítója	Hőmérséklet (°C)	Áramlási sebesség (ml/perc)	Nyomás (bar)	Fluidum térfogata (ml)	Kioldott volfrám (ppm)
#1.1	200	1,0	220–250	30	$3,14 \pm 0,02$
#1.2	200	1,0	220–265	30	$7,51 \pm 0,02$
#1.3	200	1,0	220–250	30	$11,3 \pm 0,10$
#2.1	250	1,0	238–300	29	$2,03 \pm 0,01$
#2.2	250	1,0	250–270	30	$23,6 \pm 0,20$
#2.3	250	1,0	220–250	30	$58,8 \pm 0,30$
#3.1	300	1,0	186–250	30	$182,9 \pm 0,70$
#3.2	300	1,0	243–270	30	$133,4 \pm 0,00$
#3.3	300	1,0	218–250	30	$85,5 \pm 0,40$
#4.1	200	0,5	220–260	32	$1,87 \pm 0,03$
#4.2	200	0,5	220–260	30	$1,89 \pm 0,02$
#4.3	200	0,5	220–260	30	$4,84 \pm 0,01$
#5.1	250	0,5	240–250	30	$1,62 \pm 0,00$
#5.2	250	0,5	220–250	30	$3,69 \pm 0,02$
#5.3	250	0,5	220–250	28	$4,01 \pm 0,02$
#6.1	300	0,5	200–250	29	$105,3 \pm 0,70$
#6.2	300	0,5	195–250	31	$69,59 \pm 0,39$
#6.3	300	0,5	220–250	30	$33,35 \pm 0,09$



29. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldósos fluidummintákban scheelit és ioncserélt víz reakciója után.

Scheelit in situ kioldásakor tapasztalt koncentrációk legfőképpen a hőmérséklet mobilizációra gyakorolt hatását emelik ki. 200 °C hőmérsékleten a legmagasabb koncentrációk 5 és 11 ppm értékek voltak 0,5 és 1,0 ml/perc áramlási sebességen. 250 °C hőmérsékleten a kísérletek 0,5 ml/perc áramlási sebességen hozzávetőlegesen 4 ppm, 1,0 ml/perc áramlási sebességen 60 ppm koncentrációt eredményeztek. A kioldott volfrám koncentrációja idővel mindkét hőmérsékleten növekedett, amely 250 °C hőmérsékleten 1,0 ml/perc áramlási sebességen az első 30 perc után 2 ppm koncentrációt, 90 perc reakció után pedig 60 ppm koncentrációt eredményezett.

A legmagasabb koncentrációban 300 °C hőmérsékleten sikerült volfrámot mobilizálni, 35 és 180 ppm koncentrációkban. Érdekes jelenség azonban, hogy a kioldási mintákban mért volfrám koncentrációja a kezdeti mintákban volt a legmagasabb, és idővel csökkent. Ennek hátterében véleményem szerint az állhat, hogy a scheelit oldhatósága 300 °C hőmérsékleten a legmagasabb a vizsgáltak közül, melynek eredménye, hogy a mobilizáció sebességmeghatározó lépése a friss fluidum elérhetősége.

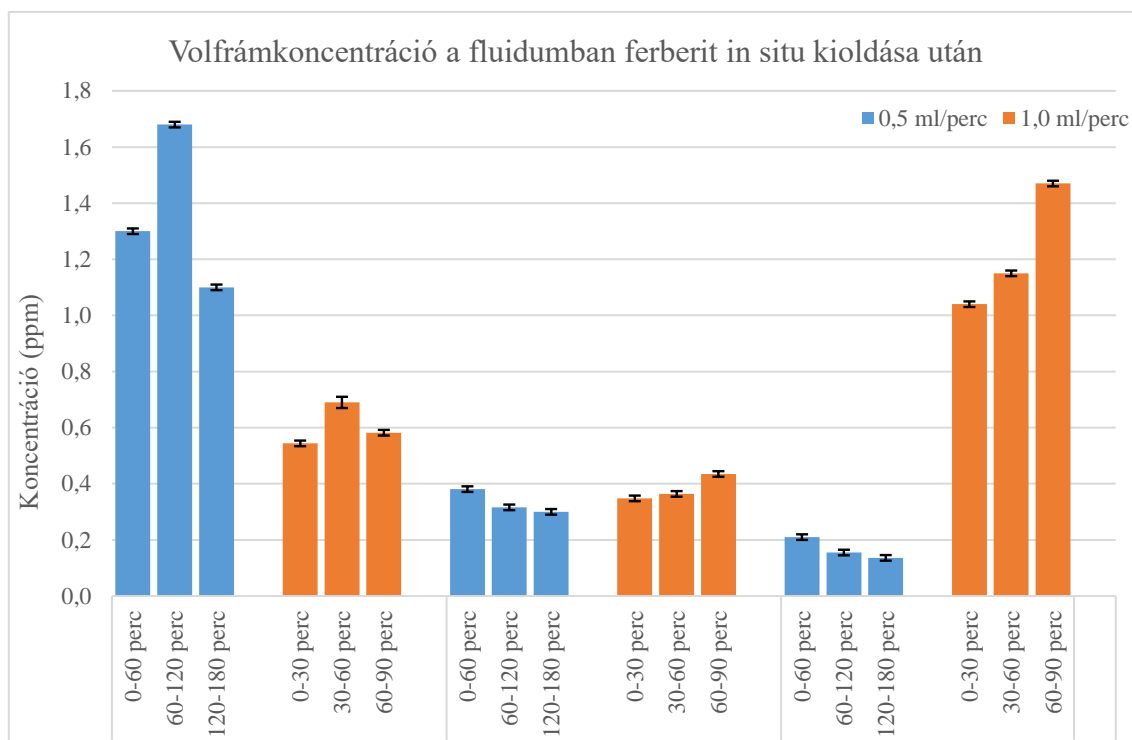
## 5.2. FERBERIT OLDHATÓSÁGÁNAK IN SITU VIZSGÁLATA IONCSERÉLT VÍZZEL

A  $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$  ionok gyakori előfordulását tekintve a természetben, érdekes volt megvizsgálni a ferberit reakcióját ioncserélt vízzel annak eldöntése érdekében, hogy a potenciális elektrontranszfer elősegíti-e a volfrám mobilizációját. A külső fűtésű nyomástartó reaktort 8,0 g ferberit (koncentrátummal egy volfrám bányából) és inert kvarchomok keverékével töltöttem meg úgy, hogy a volfrámtartalmú anyagnak a kiindulási szilárd mintában hozzávetőlegesen 5% legyen a koncentrációja. A felhasznált  $\text{FeWO}_4$  szilárd minta volfrámkoncentrációja 773 ppm volt.

A tisztán ferberittel, átfolyósos rendszerben folytatott kísérletek részletes paramétereit a 8. táblázat tartalmazza. A 30. ábra az egyes kísérlet során létrejött kioldási fluidummintákban mért volfrámkoncentrációt mutatja.

8. táblázat: Ferberit és ioncserélt víz egyes kioldási reakcióinak fizikai paramétereit és eredményeit.

Minta azonosítója	Hőmérséklet (°C)	Áramlási sebesség (ml/perc)	Nyomás (bar)	Fluidum térfogata (ml)	Kioldott volfrám (ppm)
#7.1	200	1,0	220–274	31	$0,544 \pm 0,01$
#7.2	200	1,0	220–250	30	$0,69 \pm 0,02$
#7.3	200	1,0	220–250	30	$0,582 \pm 0,01$
#8.1	250	1,0	220–260	30	$0,348 \pm 0,01$
#8.2	250	1,0	250–270	30	$0,364 \pm 0,01$
#8.3	250	1,0	193–250	30	$0,435 \pm 0,01$
#9.1	300	1,0	220–258	30	$1,04 \pm 0,01$
#9.2	300	1,0	200–250	30	$1,15 \pm 0,01$
#9.3	300	1,0	206–235	30	$1,47 \pm 0,01$
#10.1	200	0,5	221–245	30	$1,30 \pm 0,01$
#10.2	200	0,5	220–237	30	$1,68 \pm 0,01$
#10.3	200	0,5	220–250	30	$1,10 \pm 0,01$
#11.1	250	0,5	220–251	30	$0,381 \pm 0,01$
#11.2	250	0,5	220–265	30	$0,316 \pm 0,01$
#11.3	250	0,5	220–250	30	$0,300 \pm 0,01$
#12.1	300	0,5	220–262	30	$0,210 \pm 0,01$
#12.2	300	0,5	205–250	30	$0,155 \pm 0,01$
#12.3	300	0,5	220–250	30	$0,136 \pm 0,01$



30. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldósos fluidummintákban ferberit és ioncserélt víz reakciója után.

Ferberit in situ kioldási vizsgálatai során 0,1 és 1,5 ppm értékek közötti volfrámkoncentrációt sikerült elérni, melyek nem tekinthetők olyan magas koncentrációnak, hogy trendet lehessen meghatározni belőlük. A legmagasabb koncentrációkat (>1 ppm) 200 °C hőmérsékleten 0,5 ml/perc áramlási sebesség mellett sikerült elérni, habár ez az áramlási sebesség 250 °C (0,3–0,4 ppm) és 300 °C (0,1–0,2 ppm) hőmérsékleten nem bizonyult hatásosnak. Ezen magasabb hőmérsékleteken a mobilizáció 1,0 ml/perc áramlási sebességen volt hatásosabb, 0,3–0,5 ppm volfrámkoncentrációt eredményezve 250 °C és 1,0 ppm-nél csekély mértékben magasabb koncentrációt eredményezve 300 °C hőmérsékleten.

A legmagasabb és a legalacsonyabb koncentrációk közötti különbség az alacsony értékek miatt elhanyagolható: sem a hőmérséklet, sem az áramlási sebesség nem mutatott jelentős hatást a ferberit mobilitására, így a kioldás hatékonysága egy (alacsony) konstansnak tekinthető ezen kísérletek alatt.

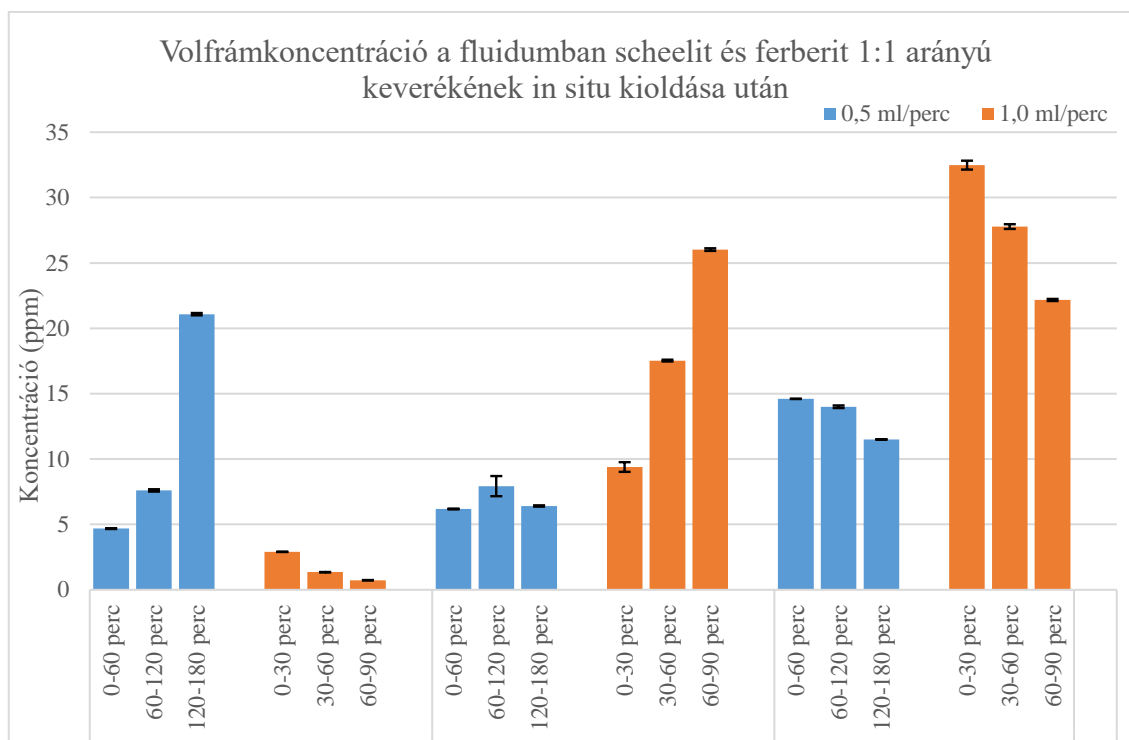
### 5.3. SCHEELIT ÉS FERBERIT 1:1 ARÁNYÚ KEVERÉKÉNEK OLDHATÓSÁGÁNAK IN SITU VIZSGÁLATA IONCSERÉLT VÍZZEL

Az ásványok egymásrahatás reakciójának vizsgálatához egy jól oldható ásványt (scheelit) kevertem össze egy olyan kevésbé jól oldható ásvánnyal (ferberittel), amely potenciálisan növelheti a kioldás hatékonyságát a tiszta ásványhoz képest, a  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^3$  puffer lehetősége miatt. Az EHPV reaktort 4,0 g scheelit, 4,0 g ferberit és olyan mennyiségű inert kvarchomok keverékével töltöttem meg, amely hozzávetőlegesen 5% volfrámtartalmú anyagot reprezentált. A szilárd anyag volfrámkoncentrációja 337 ppm volt.

A reakciókat először ioncserélt vízzel végeztem. Az így összeállított scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke kioldási reakcióinak fizikai paramétereit a 9. táblázat tartalmazza, valamint a hozzájuk tartozó ICP-OES elemzések eredményeit a 31. ábra foglalja össze.

9. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és ioncserélt víz egyes kioldási reakcióinak fizikai paramétereit és eredményeit.

Minta azonosítója	Hőmérséklet (°C)	Áramlási sebesség (ml/perc)	Nyomás (bar)	Fluidum térfogata (ml)	Kioldott volfrám (ppm)
#13.1	200	1,0	252–255	29	2,90 ± 0,01
#13.2	200	1,0	230–272	30	1,35 ± 0,01
#13.3	200	1,0	220–250	30	0,736 ± 0,01
#14.1	250	1,0	237–250	30	9,39 ± 0,37
#14.2	250	1,0	204–265	29,5	17,53 ± 0,07
#14.3	250	1,0	213–250	30	26,02 ± 0,10
#15.1	300	1,0	219–250	30	32,48 ± 0,34
#15.2	300	1,0	245–254	29,5	27,78 ± 0,18
#15.3	300	1,0	229–261	30	22,167 ± 0,08
#16.1	200	0,5	226–245	29,5	4,68 ± 0,03
#16.2	200	0,5	228–246	30	7,60 ± 0,09
#16.3	200	0,5	245–263	30	21,08 ± 0,09
#17.1	250	0,5	184–250	30	6,18 ± 0,03
#17.2	250	0,5	207–250	29,5	7,93 ± 0,77
#17.3	250	0,5	235–251	29,5	6,41 ± 0,05
#18.1	300	0,5	221–250	29,5	14,60 ± 0,01
#18.2	300	0,5	220–250	29,5	14,00 ± 0,01
#18.3	300	0,5	259–268	29,5	11,50 ± 0,01



31. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és ioncserélt víz reakciója után.

Egy jól oldható (scheelit) és egy kevésbé jól oldható (ferberit) volfrám tartalmú ásvány keverékének kioldási reakciói minimum 0,7 ppm és maximum 32,5 ppm koncentrációt eredményeztek geotermikus rezervoárban jellemző paraméterek mellett. Ezen koncentrációk alacsonyabbak a tisztán scheelit vizsgálatok tapasztaltaknál és magasabbak a tisztán ferberitet tartalmazó reakcióknál. A különböző fizikai paraméterek közül a magasabb áramlási sebesség (1,0 ml/perc) fokozta a volfrám mobilizációját 8 ppm-ről 26 ppm-re 250 °C hőmérsékleten és 15 ppm-ről 32 ppm-re 300 °C hőmérsékleten a 0,5 ml/perc áramlási sebességhez képest. Ez azt sugallja, hogy a kioldási reakció során a sebességet meghatározó lépés továbbra is a scheelit oldódása, ahol a könnyebben hozzáférhető scheelit molekulák gyorsan oldódnak az ioncserélt vízben. A ferberit molekulák azonban rosszul oldódnak, sőt a kioldás hatékonyságát sem segítik elő, így a tiszta scheelithez képest alacsonyabb volfrámkoncentrációkat kapunk a fluidummintákban.



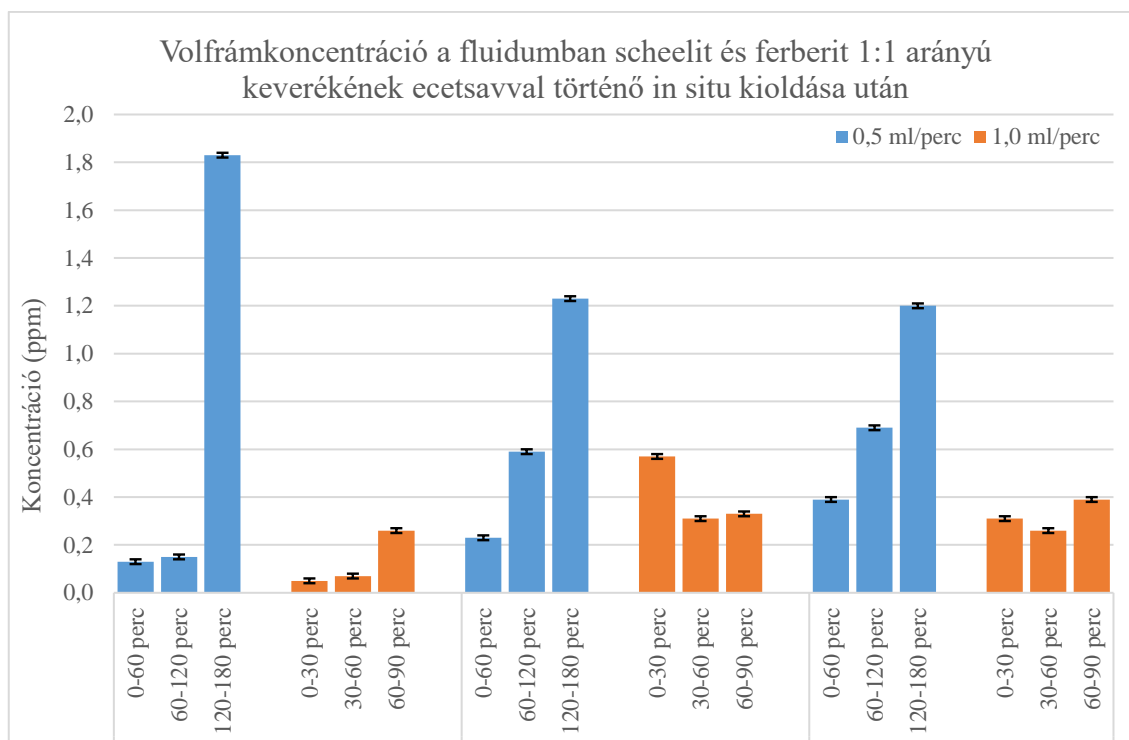
#### 5.4. SCHEELIT ÉS FERBERIT 1:1 ARÁNYÚ KEVERÉKÉNEK OLDHATÓSÁGÁNAK IN SITU VIZSGÁLATA ECETSAVVAL

A korábbi fejezetben tárgyaltak szerint, a geotermikus rezervoárra jellemző fizikai paraméterek mellett egyik legjobb hatékonysággal az ecetsav mobilizálta az elemeket, ezért ebben az alfejezetben a scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének (kvarchomok hozzáadásával) oldhatóságát ecetsav oldószerrel is megvizsgáltam. Az összehasonlíthatóság érdekében az EHPV reaktorba 4,0 g scheelit, 4,0 g ferberit és olyan mennyiségű inert kvarchomok keveréke került, amely hozzávetőlegesen 5% volfrámtartalmú anyagot reprezentál.

Ezt a kísérleti összeállítást vizsgáltam meg 200 °C, 250 °C és 300 °C hőmérsékleten 0,5 ml/perc és 1,0 ml/perc áramlási sebességek mellett 0,1 M koncentrációjú ecetsavval. A reakciók paramétereit a 10. táblázat foglalja össze, míg az eredményeket a 32. ábra hasonlítja össze.

10. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és 0,1 M koncentrációjú ecetsav egyes kioldási reakcióinak fizikai paramétereit és eredményei.

Minta azonosítója	Hőmérséklet (°C)	Áramlási sebesség (ml/perc)	Nyomás (bar)	Fluidum térfogata (ml)	Kioldott volfrám (ppm)
#19.1	200	1,0	220-250	30	0,05 ± 0,01
#19.2	200	1,0	230-250	30	0,07 ± 0,00
#19.3	200	1,0	220-250	30	0,26 ± 0,01
#20.1	250	1,0	220-250	29,5	0,57 ± 0,01
#20.2	250	1,0	220-250	32	0,31 ± 0,01
#20.3	250	1,0	220-250	30	0,33 ± 0,01
#21.1	300	1,0	234-242	30	0,31 ± 0,01
#21.2	300	1,0	220-250	30	0,26 ± 0,01
#21.3	300	1,0	254-263	29,5	0,39 ± 0,01
#22.1	200	0,5	234-250	30	0,13 ± 0,01
#22.2	200	0,5	232-250	30	0,15 ± 0,01
#22.3	200	0,5	227-250	30	1,83 ± 0,01
#23.1	250	0,5	220-250	32	0,23 ± 0,01
#23.2	250	0,5	226-250	30	0,59 ± 0,01
#23.3	250	0,5	230-250	30	1,23 ± 0,01
#24.1	300	0,5	220-250	30	0,39 ± 0,01
#24.2	300	0,5	237-256	30	0,69 ± 0,00
#24.3	300	0,5	244-256	30	1,20 ± 0,01



32. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és 0,1 M koncentrációjú ecetsav reakciója után.

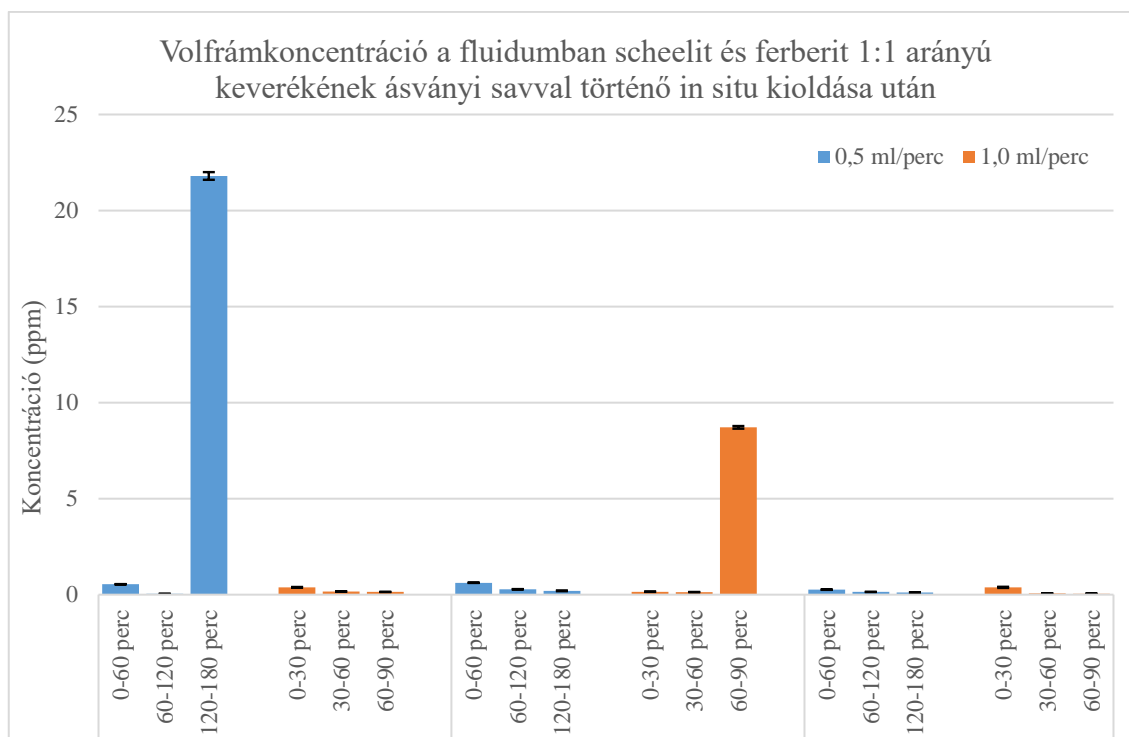
A volfrámtartalmú ásványok ecetsavval történő kioldása az eredmények ismeretében alacsony hatékonyságúnak tekinthető, a legmagasabb észlelt koncentráció a fluidummintákban 1,83 ppm volt (200 °C hőmérsékleten, alacsonyabb áramlási sebességen). A hosszabb tartózkodási idő az összes vizsgált hőmérsékleten nagyobb mennyiségű volfrám kioldását eredményezte. Az ioncserélt vízzel tisztán ferberiten végzett kísérletekhez hasonlóan az alacsony mennyiségű mobilizált volfrám miatt általános trend biztonsággal nem állapítható meg. Az oldószer tekintetében az ioncserélt víz sokkal nagyobb hatékonysággal volt képes volfrámot mobilizálni, mint az ecetsav.

## 5.5. SCHEELIT ÉS FERBERIT 1:1 ARÁNYÚ KEVERÉKÉNEK OLDHATÓSÁGÁNAK IN SITU VIZSGÁLATA ÁSVÁNYI SAVVAL

Az ecetsavval végzett kísérletek alacsony mobilizációs rátája ellenére érdemes megvizsgálni más, korábban hatékonynak bizonyult savas pH tartományba tartozó fluidum hatását a volfrámásványok keverékére. A 11. táblázat scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének 0,013 M koncentrációjú ásványi savval zajlott reakcióinak fizikai paramétereit foglalja össze, a kísérletek eredményeként létrejött fluidummintákban mért volfrám koncentrációját a 33. ábra tartalmazza. Ezen kísérletek során alkalmazott ásványi sav megegyezik a korábbi, *Laboratóriumi kioldási kísérletek* című fejezet során alkalmazott 0,013 M koncentrációjú fluidummal, amely sósav és salétromsav 3:1 arányú elegyét jelenti. A kísérleti összeállítás megegyezik az előzőekben alkalmazottal, az EHPV a volfrám ásványok keverékét és inert kvarchomokot tartalmazott.

11. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és 0,013 M koncentrációjú ásványi sav egyes kioldási reakcióinak fizikai paramétereit és eredményeit.

Minta azonosítója	Hőmérséklet (°C)	Áramlási sebesség (ml/perc)	Nyomás (bar)	Fluidum térfogata (ml)	Kioldott volfrám (ppm)
#25.1	200	1,0	221-250	29,5	0,38 ± 0,02
#25.2	200	1,0	220-250	30	0,16 ± 0,01
#25.3	200	1,0	220-250	30	0,14 ± 0,01
#26.1	250	1,0	220-250	31	0,15 ± 0,01
#26.2	250	1,0	220-250	30	0,13 ± 0,01
#26.3	250	1,0	234-247	30	8,71 ± 0,07
#27.1	300	1,0	220-250	30	0,38 ± 0,03
#27.2	300	1,0	222-250	30	0,06 ± 0,01
#27.3	300	1,0	219-250	30	0,05 ± 0,01
#28.1	200	0,5	222-250	29,5	0,54 ± 0,01
#28.2	200	0,5	221-250	30	0,04 ± 0,01
#28.3	200	0,5	220-250	29,5	21,80 ± 0,20
#29.1	250	0,5	221-238	30	0,62 ± 0,01
#29.2	250	0,5	233-250	30	0,28 ± 0,01
#29.3	250	0,5	241-258	30	0,20 ± 0,02
#30.1	300	0,5	218-250	30	0,26 ± 0,01
#30.2	300	0,5	236-247	30	0,14 ± 0,01
#30.3	300	0,5	247-259	30	0,11 ± 0,01



33. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és 0,013 M koncentrációjú ásványi sav reakciója után.

A volfrám ásványok keveréke és híg ásványi sav reakciójából létrejött mintákban a legmagasabb koncentráció 21,80 ppm volt 200 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebesség mellett. Ezen kívül 250 °C hőmérsékleten 1,0 ml/perc áramlási sebességnél 8,71 ppm koncentrációjú volfrám volt kimutatható, azonban a többi esetben a mobilizáció mértéke elhanyagolható (<1 ppm) volt.

## 5.6. SCHEELIT ÉS FERBERIT 1:1 ARÁNYÚ KEVERÉKÉNEK OLDHATÓSÁGÁNAK IN SITU VIZSGÁLATA 0,1 M KONCENTRÁCIÓJÚ NÁTRIUM-HIDROXIDDAL

A korábbi vizsgálatok során hatékonynak bizonyult és széles körben elérhető, valamint környezetvédelmi szempontból is elfogadható savas pH tartományú oldószerek potenciáljának feltérképezése után bázikus fluidumok kioldásra gyakorolt hatását is megvizsgáltam. Szintén széleskörben hozzáférhető, általános felhasználású anyag a nátrium-hidroxid, melynek vizes oldatát 0,1 M koncentrációban vizsgáltam. A nátrium-hidroxidot volfrámércvek vegyipari feldolgozása során is alkalmazzák kilúgzásra, így a

kioldási reakció végterméke egy esetleges jövőbeni alkalmazás során akár a vegyipari folyamat megfelelő lépésébe kapcsolva alkalmazható lenne. Az EHPV reaktorba a korábbiakhoz hasonlóan scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke, valamint kvarchomok került, ezt az oszlopba töltve reagáltattam NaOH oldószerrel 200 °C, 250 °C és 300 °C hőmérsékleten 0,5 ml/perc és 1,0 ml/perc áramlási sebességeken. A kísérletek során uralkodó fizikai paramétereket a 12. táblázat tartalmazza, míg a fluidummintákban észlelt volfrámkoncentrációkat a 34. ábra szemlélteti.

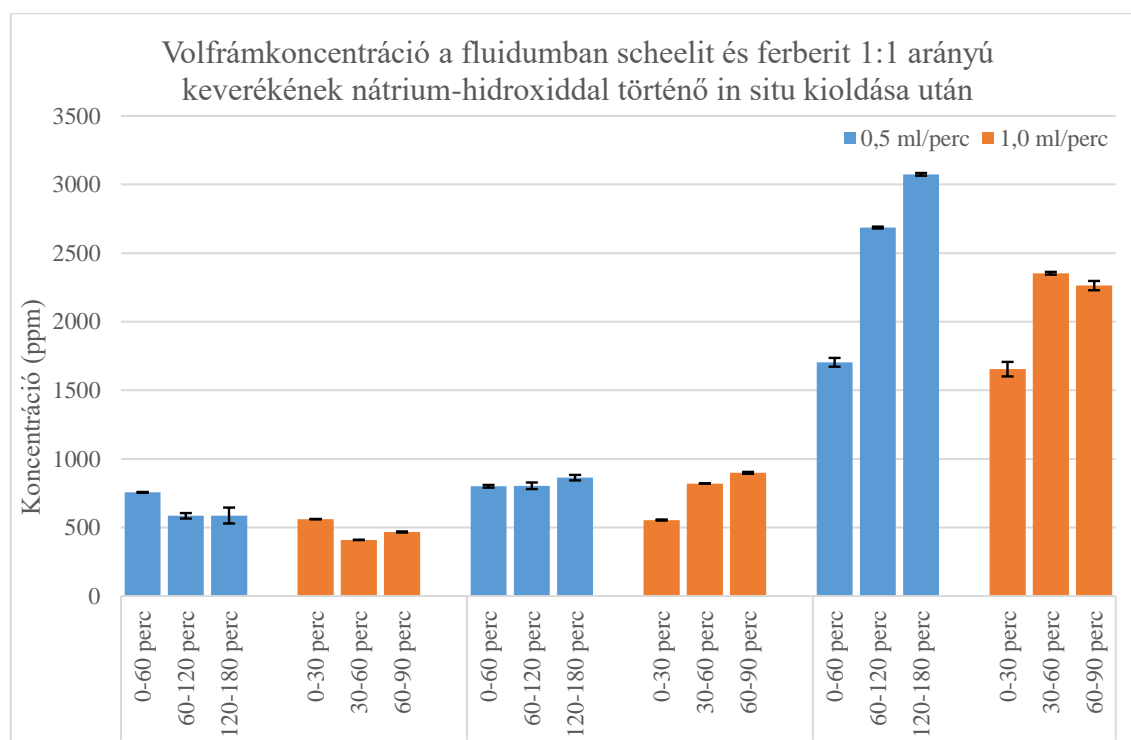
12. táblázat: Scheelit és ferberit 1:1 arányú keverékének és 0,1 M koncentrációjú nátrium-hidroxid oldat egyes kioldási reakcióinak fizikai paraméterei és eredményei.

Minta azonosítója	Hőmérséklet (°C)	Áramlási sebesség (ml/perc)	Nyomás (bar)	Fluidum térfogata (ml)	Kioldott volfrám (ppm)
#31.1	200	1,0	239-254	30	561 ± 1
#31.2	200	1,0	231-246	30,5	409 ± 1
#31.3	200	1,0	220-250	30	467 ± 4
#32.1	250	1,0	228-250	30	554 ± 4
#32.2	250	1,0	249-262	31	820 ± 1
#32.3	250	1,0	220-250	32	898 ± 7
#33.1	300	1,0	220-250	31	1654 ± 53
#33.2	300	1,0	220-258	30	2353 ± 10
#33.3	300	1,0	220-250	30	2263 ± 34
#34.1	200	0,5	250-268	30	756 ± 3
#34.2	200	0,5	220-250	30	585 ± 20
#34.3	200	0,5	220-250	30	587 ± 58
#35.1	250	0,5	226-242	29,5	800 ± 10
#35.2	250	0,5	245-261	29,5	804 ± 24
#35.3	250	0,5	236-252	29,5	863 ± 20
#36.1	300	0,5	246-258	30	1704 ± 32
#36.2	300	0,5	220-250	29,5	2686 ± 7
#36.3	300	0,5	220-250	30	3074 ± 10

Az ICP-OES elemzés eredményét tekintve az oldószeresek közül magasan a nátrium-hidroxid vizes oldata volt a leghatékonyabb, a legjobb esetben több, mint 3000 ppm koncentrációjú volfrámot kioldva. Az oldatok koncentrációja 409 ppm és 3074 ppm közötti intervallumba esett. Az áramlási sebességek összehasonlításakor az alacsonyabb és a magasabb áramlási sebesség mobilizálási hatékonysága közel azonos hatékonyságú volt 200 °C és 250 °C hőmérsékleten. 300 °C hőmérsékleten a hosszabb tartózkodási idő (0,5 ml/perc áramlási sebességen) jelentősen jobb kioldási hatékonyságot eredményezett,

1704 ppm, 2686 ppm és 3074 ppm koncentrációt elérve rendre 60, 120 és 180 perc reakció után. A rövidebb tartózkodási idejű kioldási reakció (1,0 ml/perc áramlási sebességen) 30, 60 és 90 perc után rendre 1654 ppm, 2353 ppm és 2263 ppm koncentrációt eredményezett.

A hőmérséklet kioldásra gyakorolt hatását tekintve 200 °C és 250 °C hőmérsékleten szintén hasonló eredményt tapasztaltam (587 ppm, illetve 863 ppm koncentrációkat azonos áramlási sebesség, de különböző hőmérséklet esetén), azonban a legmagasabb alkalmazott (300 °C) hőmérsékleten minden vizsgált áramlási sebesség esetén jelentősen több volfrámot sikerült kioldani az alacsonyabb hőmérsékletekhez képest.



34. ábra: Volfrámkoncentráció a kioldásos fluidummintákban scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke és 0,1 M koncentrációjú nátrium-hidroxid reakciója után.

## 5.7. AZ ADATOK ÉRTELMEZÉSE GEOKÉMIAI MODELL SEGÍTSÉGÉVEL

Szilárd anyagok oldhatósága számos különböző paraméter függvénye, az oldódási és kicsapódás folyamatok iránya a termodinamika által meghatározott. Ahogy Wood & Samson (2000) fogalmaz, kifejezetten magas hőmérséklet alkalmazása során a volfrám oldódására vonatkozó termodinamikai információ elérhetősége korlátozott. Ezért az elérhető, 25 °C hőmérsékletre vonatkozó adatok használhatók, annak ellenére, hogy ez az érték abszolút értékben nem egyezik meg a magasabb hőmérsékleten kialakuló valós értékekkel. A trendek és a fő folyamatok irányai azonban megegyeznek Garrels & Christ (1965) szerint. Egy oldódási reakció során a nyomás szintén fontos paraméter; változása befolyásolja, hogy kristályosodik-e egy adott anyag oldott ionjaiból vagy nem. A disszertációmban tárgyalt esetekben azonban fix nyomásértéken végeztem a kísérleteket, így a nyomásváltozás hatásának esetemben elhanyagolható a jelentősége.

Egy kémiai reakcióban a Gibbs szabadenergia meghatározza egy termodinamikailag zárt rendszerből kinyerhető munkára fordítható energia maximális mértékét. Ha egy szilárd anyag Gibbs-energiája negatív érték, az jelen esetben azt jelenti, hogy az adott anyagnak affinitása van az adott hőmérsékleten oldatba kerüléshez. Két különböző Gibbs-energiájú szilárd anyag esetén a negatívabb értékű megy oldatba először, majd ahogy az entrópia változik, a másik, kevésbé negatív Gibbs-energiájú anyag oldódása történik. Empirikus és irodalmi adatok alapján Shen et al. (2018) összehasonlította különböző volfrámásványok termodinamikai adatait, és meghatározta Gibbs szabadenergiájukat. Ezek alapján 25 °C hőmérsékleten a  $\text{CaWO}_4$  -1528,43 kJ/mol, a  $\text{FeWO}_4$  -1053,91 kJ/mol szabadenergiával rendelkezik. Ez azt jelenti, hogy 25 °C hőmérsékleten a scheelitnek van prioritása az oldatba kerüléshez, és amint forrása kimerült, a ferberit oldódása következik. Vas-volframát termodinamikai adatai alapján volfrám mobilizálása ferberitből meglehetősen nehézkes.

Minden oldódási vagy kicsapódási jelenség összetett folyamat, melyet a kémiai reakciókon kívül a közegek áramlása és a hő transzportja is nagymértékben befolyásol. A doktori kutatásom során a laboratóriumban mért eredmények egy ilyen komplex, számos fizikai és kémiai paraméter által befolyásolt rendszer egyszerű eredményei. A *Volfrám kioldhatóságának vizsgálata volfrámtartalmú mintákból* című fejezetben bemutatott eredmények kontextusba helyezéséhez geokémiai modellt építettem, amely

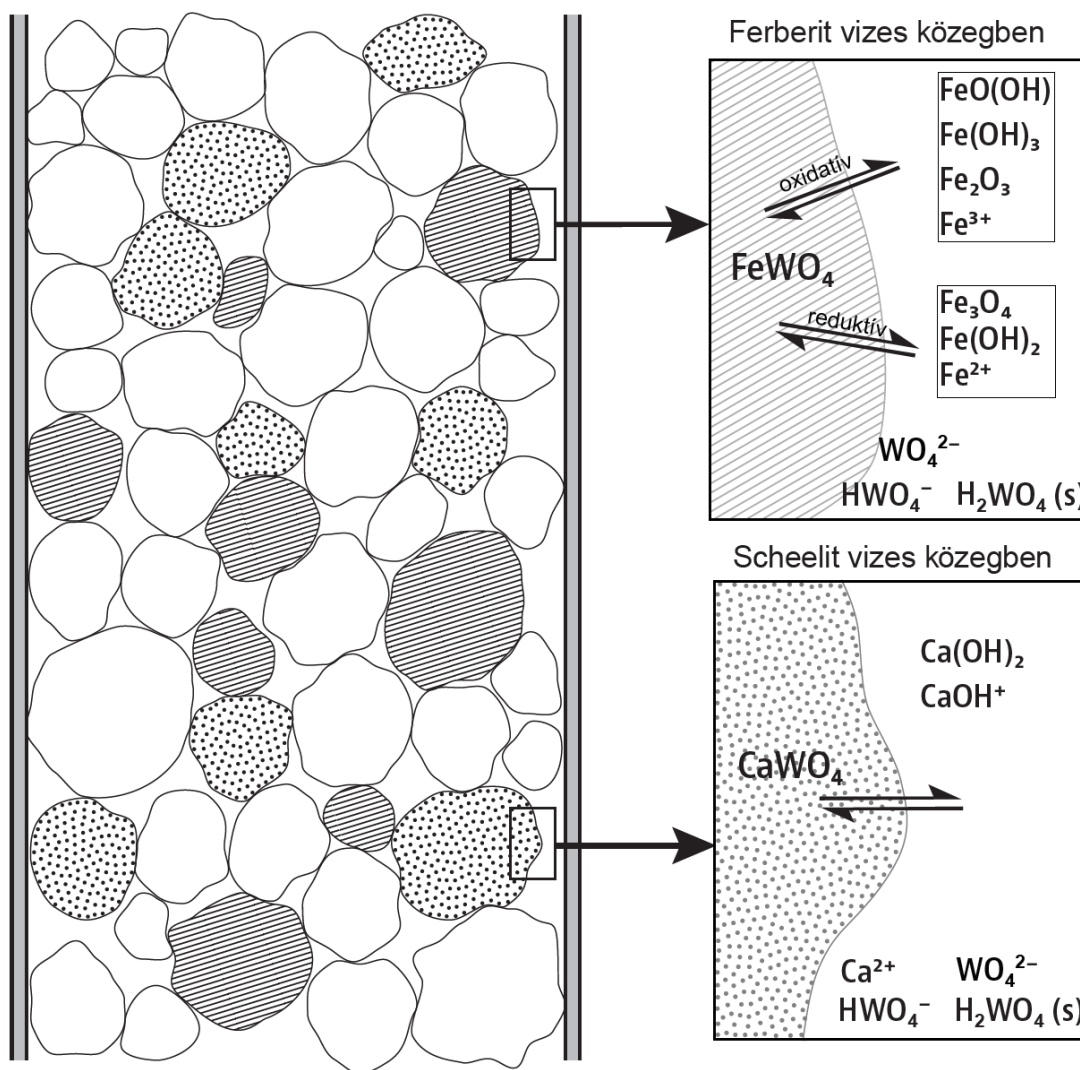
segít összehasonlítani az általam észlelt eredményeket az ideálisan zajló folyamatokkal. A geokémiai folyamatok modellezésére az Amerikai Geológiai Szolgálat (angolul: United States Geological Survey, rövidítve: USGS) által fejlesztett PHREEQC Interactive 3.6.2-15100 programot használtam.

### 5.7.1. KONCEPCIONÁLIS GEOKÉMIAI MODELL

A geokémiai modellezés során törekedtem a lehető legtöbb információt megszerezni a modellezni kívánt körülményekről. Ezért nem csak a volfrámot érintő változásokat monitoroztam, mint a laboratóriumi kísérletek során, hanem rendszerben fellelhető és potenciálisan kialakuló kémiai formákat is. A számítások kivitelezhetőségéhez szükséges volt egyszerűsítéseket is hozni, mert a reakciók vizsgálata szempontjából releváns körülmények között (200-300 °C hőmérséklet, 250 bar nyomás, alacsony koncentrációban alkalmazott oldószerek) a scheelitről és a ferberitről jelenleg nem állnak rendelkezésre megfelelő kinetikus paraméterek. Ezen adatok együttes ismeretének hiányában a reakciók kinetikus vizsgálata nem lehetséges. Ezért egyensúlyi geokémiai modellezést végeztem, amely nem veszi figyelembe – az általam sem vizsgált – szemcseméretet, ezáltal a reakciófelület nagyságát és ennek időbeli változását. Ilyen módon az egyensúlyi modellezés nem tesz különbséget a laboratóriumban alkalmazott 0,5 ml/perc és 1,0 ml/perc áramlási sebességek között, mert a modell a számításoknál – a reakcióegyenletek és a termodinamikai folyamatok figyelembevételével – azonnal véghez viszi az adott körülményekre vonatkozó reakciókat. A kísérleti összeállításban inert anyagként szereplő kvarchomokról viszont megfelelő mennyiségű reakciókinetikai ismeret áll rendelkezésre, ezért ennek a fázisnak a reakcióját lehetőségem volt kinetikusan vizsgálni a modellben.

A laboratóriumban használt EHPV reaktort és a benne reagáltatott anyagokat reprezentáló geokémiai modell koncepcióját a 35. ábra szemlélteti. Az ábra bal oldala sematikusan bemutatja a vizsgált anyag szemcséinek feltételezett elhelyezkedését a reaktortérben. Az ábra jobb oldalán pedig a vizes közegben potenciálisan lejátszódó folyamatok termékei láthatóak a ferberit és a scheelit esetében.





35. ábra: Konceptcionális geokémiai modell.

**Ioncserélt víz** esetén a 35. ábra reakciói a mérvadók, amely szerint a scheelit és a ferberit vizes közegben ionjaira bomlik. A volfrám vizes közegben többféle anionként lehet jelen, melyek oldatbeli koncentrációja függ az oldat kémhatásától. A legfontosabb ilyen anionok lúgos környezetben a  $\text{WO}_4^{2-}$ , semleges-gyengén savas közegben pedig a  $\text{HWO}_4^-$ . Szélsőségesen savas viszonyok között a volfrám volfrámsavat ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ , helyesebben  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vagy  $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) is képezhet, amely vizes közegben meglehetősen rosszul oldódik, szilárd csapadékként kiválik az oldatból. Ez utóbbi fázis megjelenése ioncserélt vizes környezetben meglehetősen csekély valószínűségű. A ferberit oldódása során felszabaduló vasból oxidatív közegben  $\text{Fe}^{3+}$  ion képződik. A  $\text{Fe}^{3+}$  ion azonban csak szélsőségesen savas és oxigéndús környezetben marad oldatban, és az esetek többségében belőle kis hőmérsékleteken goethit ( $\text{FeO(OH)}$ ) vagy vas(III)-hidroxid

( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), nagyobb hőmérsékleteken pedig hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) képződik. Ezzel szemben redukzív környezetben a vas,  $\text{Fe}^{2+}$  ionok formájában kerül oldatba a ferberitből, ahol semleges és savas pH viszonyokon oldatban is maradhat. Ugyanakkor lúgos viszonyok között magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), illetve vas(II)-hidroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) képződhet belőle. A scheelitből vizes közegben a már részletezett volfrám anion formákon kívül  $\text{Ca}^{+2}$ , ionok jutnak oldatba melyekből erősen lúgos környezetben  $\text{CaOH}^+$  ionok képződhetnek, valamint szélsőséges esetekben szilárd fázisként portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) is képződhet.

**Ecetsav** esetében az ioncserélt vízhez hasonló reakciók játszódhatnak le, annyi különbséggel, hogy a rendszerben található ecetsav ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) vizes közegben acetát anionra ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) és hidrogén ionra ( $\text{H}^+$ ) disszociál gyengén savas kémhatást eredményezve.

Az **ásványi sav** esetében is helytállóak a 35. ábra reakciói, sósav ( $\text{HCl}$ ) és salétromsav ( $\text{HNO}_3$ ) jelenléte mellett. A sósav és a salétromsav erős savak, vizes közegben hidrogénionra valamint kloridionra ( $\text{Cl}^-$ ) és nitrácionra ( $\text{NO}_3^-$ ) disszociálnak. Az így kialakuló erősen savas pH kedvez a volfrámsav kialakulásának.

A **nátrium-hidroxid** a vizes közegben nátriumiont ( $\text{Na}^+$ ) és a hidroxidiont ( $\text{OH}^-$ ) juttat a rendszerbe, amely az oldatban található volframát ionnal nátrium-volframát iont ( $\text{NaWO}_4^-$ ) és oldott nátrium-hidrogén-volframátot ( $\text{NaHWO}_4(\text{aq})$ ) képez. A korábban tárgyalt oldószerekhez képest a nátrium-hidroxid vizes oldatban jelentősebb mértékben képes oldani a kvarchomokot, amely főként lúgos közegben képes feloldódni és áthalmozódni. Oldódása során nátrium tartalmú szilikagélek képződhetnek.

A 35. ábraán szereplő és a fenti szövegben bemutatott reakciók a modellbe lehetőségként kerültek be. Nem minden esetben mentek végbe ezen folyamatok, csupán akkor, amikor a reakciókörülmények megfelelőek voltak.

### 5.7.2. MODELLPARAMÉTEREK

A koncepcionális egyensúlyi modell reakciótere a laboratóriumban használt 25 cm hosszúságú HPLC kolonna, amit a modellben 25 darab 1 cm hosszúságú cellára osztottam fel. Ez a felosztás lehetővé teszi az oszlopon belüli változások, mint az esetlegesen előforduló reakciófrontok követését és a koncentráció-gradiensek vizsgálatát.

A kísérlet menetét tekintve alapvetően két részből áll a modell, egyik a felfűtési szakaszt szimulálja, másik pedig a felfűtés után elért konstans hőmérsékleten és nyomáson lezajló fluidum-közet reakciókat. A felfűtési blokkot összesen 23 külön szimulációra osztottam, ezek segítségével fokozatosan éri el a reakciótér a kísérlet során alkalmazott 200 °C, 250 °C, illetve 300 °C hőmérsékletet. A felfűtés időtartama a kísérletek során mért átlag, 2252 másodperc volt.

A reakcióblokk a felfűtési szakasz végétől kezdődik, amely a gyakorlatban is így történt: amint a reaktor elérte a kívánt hőmérsékletet és nyomást, elkezdtem gyűjteni az első fluidummintát. A reakció addig zajlik, amíg az utolsó cellán át nem folyik legalább 90 ml térfogatú fluidum, ez megegyezik a laboratóriumi mérések során alkalmazott gyakorlattal.

A modellezés során a Lawrence Livermore National Laboratory PHREEQC-hez kifejlesztett, vizes fázisokra vonatkozó `lnl.dat` (Meeussen et al., 2009; Blasco et al., 2017; Hörbrand et al., 2018) termodinamikai adatbázisát használtam. Az `lnl.dat` adatbázisban nem szerepel a scheelit és a ferberit, ezért a modellben az Wood & Samson (2000) alapján definiáltam a bemeneti fázisok oldódását (13. táblázat). Ugyanígy Wood & Samson (2000) egyenleteinek segítségével adtam meg a ferberit és scheelit oldódása során a különböző kémhatású közegekben jellemző volfrám tartalmú ionfajtákat is, valamint külön egyenleteket definiáltam a hőmérsékletfüggés kezelésére. Fontos megjegyezni, hogy a reakcióegyenletekhez felhasznált adatok 500 bar nyomáson lezajlott reakciók alapján kerültek meghatározásra. Így az általam vizsgált, alacsonyabb nyomáson megfigyelt reakcióknak ez a modell, volfrámkoncentrációt tekintve, a felső határa. A bemeneti fázisok között scheelit és ferberit 1:1 arányú keveréke szerepel, a kísérletekben alkalmazott 4 grammnak megfelelő mennyiségben. A reaktor fennmaradó részét kvarchomok tölti ki.

13. táblázat: A geokémiai modell bemeneti fázisai.

Paraméter	Scheelit	Ferberit
Bomlás reakcióegyenlete	$\text{CaWO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	$\text{FeWO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$
Egyensúlyi együttható egyenlete	$\log K = -3,6E^{-5}x^2 + 2,4667E^{-2}x - 15,682$	$\log K = -2,9E^{-5}x^2 + 1,7243E^{-2}x - 15,466$
25°C hőmérsékleten a log K értéke (kJ/mol)	-11,5277	-12,903

A szilárd anyagokkal töltött reaktoron keresztül a kísérletek során ioncserélt vizet, ecetsavat, ásványi savat és nátrium-hidroxidot áramoltattam keresztül. Ezeknek az oldatoknak ismerni kell a pH, redox potenciál, illetve ionos összetételét ahhoz, hogy használni lehessen ezeket input oldatként. Ezért elkészítettem egy különálló speciációs batch modellt, amely ezeket a szükséges bemeneti adatokat szolgáltatja (14. táblázat). Egy teljes geokémiai modellt csatoltam a függelék F7 részéhez.

14. táblázat: A geokémiai modellben alkalmazott oldószerek fő paraméterei.

Oldószer	pH	pe	Na	O	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Ioncserélt víz	7,01	13,598	0	0,0005391	0	0	0
Ecetsav	2,89	17,718	0	0,0005389	0,0013435	0	0
Ásványi sav	1,93	18,677	0	0,0005374	0	0,0029984	0,0099769
NaOH	12,90	7,708	0,1000901	0,0005264	0	0	0

### 5.7.3. A GEOKÉMIAI MODELLEZÉS EREDMÉNYEI

A laboratóriumi kísérletekkel megegyező hőmérsékleteken és áramlási sebességekkel vizsgált geokémiai modellezés során kapott volfrámkoncentrációkat a 15. táblázat mutatja be.

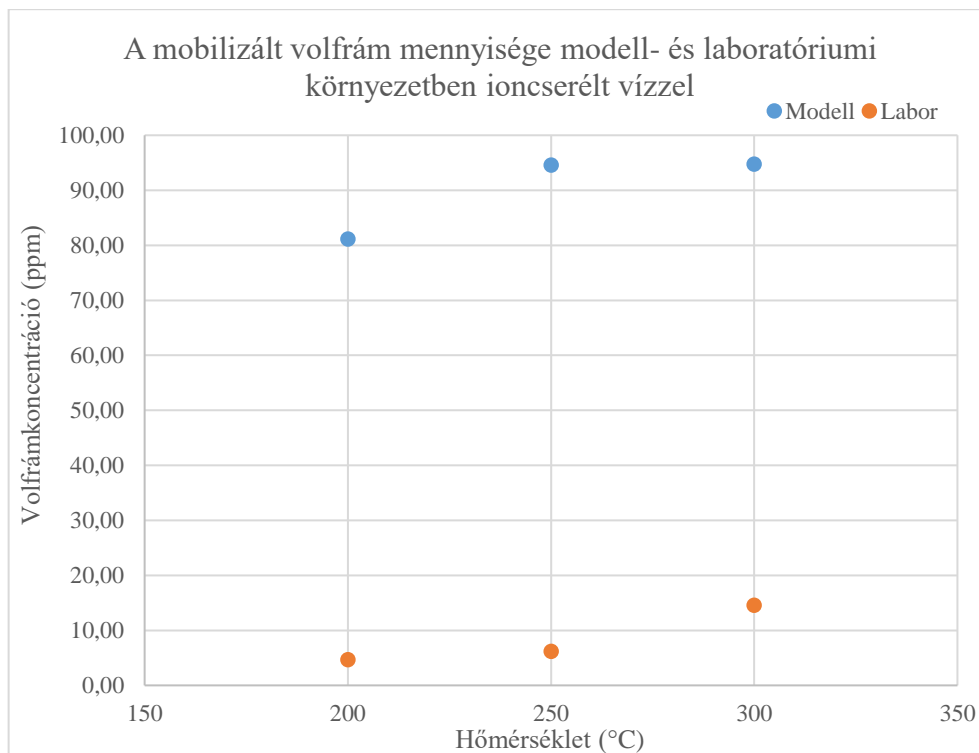
15. táblázat: A geokémiai modellezés alapján kapott volfrámkoncentráció az egyes laboratóriumi kísérletnek megfelelő körülmények között.

Hőmérséklet (°C)	Áramlási sebesség (ml/perc)	Oldószer	Első minta volfrámkoncentrációja (ppm)	Második minta volfrámkoncentrációja (ppm)	Harmadik minta volfrámkoncentrációja (ppm)
200	1	Ásványi sav	103,028	103,028	103,028
200	1	Ecetsav	80,476	80,476	80,476
200	1	NaOH	8396,066	8391,463	8391,477
200	1	Ioncerélt víz	81,120	81,120	81,120
200	0,5	Ásványi sav	103,028	103,028	103,028
200	0,5	Ecetsav	80,476	80,476	80,476
200	0,5	NaOH	8265,405	8260,206	8260,087
200	0,5	Ioncerélt víz	81,120	81,120	81,120
250	1	Ásványi sav	158,946	158,944	158,944
250	1	Ecetsav	94,403	94,403	94,403
250	1	NaOH	8961,769	8959,432	8959,423
250	1	Ioncerélt víz	94,611	94,611	94,611
250	0,5	Ásványi sav	158,946	158,944	158,945
250	0,5	Ecetsav	94,403	94,403	94,403
250	0,5	NaOH	8961,760	8959,455	8959,454
250	0,5	Ioncerélt víz	94,611	94,611	94,611
300	1	Ásványi sav	183,415	183,415	183,415
300	1	Ecetsav	94,669	94,669	94,669
300	1	NaOH	9252,350	9251,071	9251,064
300	1	Ioncerélt víz	94,743	94,743	94,743
300	0,5	Ásványi sav	183,415	183,415	183,415
300	0,5	Ecetsav	94,669	94,669	94,669
300	0,5	NaOH	9694,427	9695,894	9251,079
300	0,5	Ioncerélt víz	94,743	94,743	94,743

A geokémiai modellezés eredményét tekintve szembetűnő, hogy ugyanazon paraméterek 0,5 ml/perc és 1 ml/perc áramlási sebességen vizsgált reakciói közel azonos mennyiségű oldott volfrámot eredményeztek a reakció végén. Látszólag szintén nincs különbség egy adott kísérlet három egymást követő mintája között. Mindkét jelenség azért figyelhető meg, mert a geokémiai modellezés során egyensúlyi reakciókat vizsgáltam a PHREEQC-ben. Így a program időtényezőt nem vett figyelembe a számítások során, a reaktánsok között a modellben azonnal lejátszódott a reakció az egyensúlyi egyenlet alapján. Ezért nincs látható különbség a lassabb és a gyorsabb áramlási sebesség között, valamint az adott reakcióban egymást követő három minta között sem. A reakciók időbelisége (és a reakciófelület változása) kinetikus modellezés segítségével lenne vizsgálható, erre azonban – a modellezés bemutatásakor részletezettek miatt – nem volt lehetőségem.

A modellezés eredményeit a fentiek miatt úgy redukáltam, hogy egy oldószerre vonatkozóan összesen három koncentráció érték legyen, amely a 200 °C, 250 °C és 300 °C hőmérsékletéhez tartozik. Ezeket vettem össze a laboratóriumban 0,5 ml/perc áramlási sebességgel elvégzett kísérletek eredményeivel.

Az **ioncserélt vízzel** kapott eredményeket a 36. ábra foglalja össze.

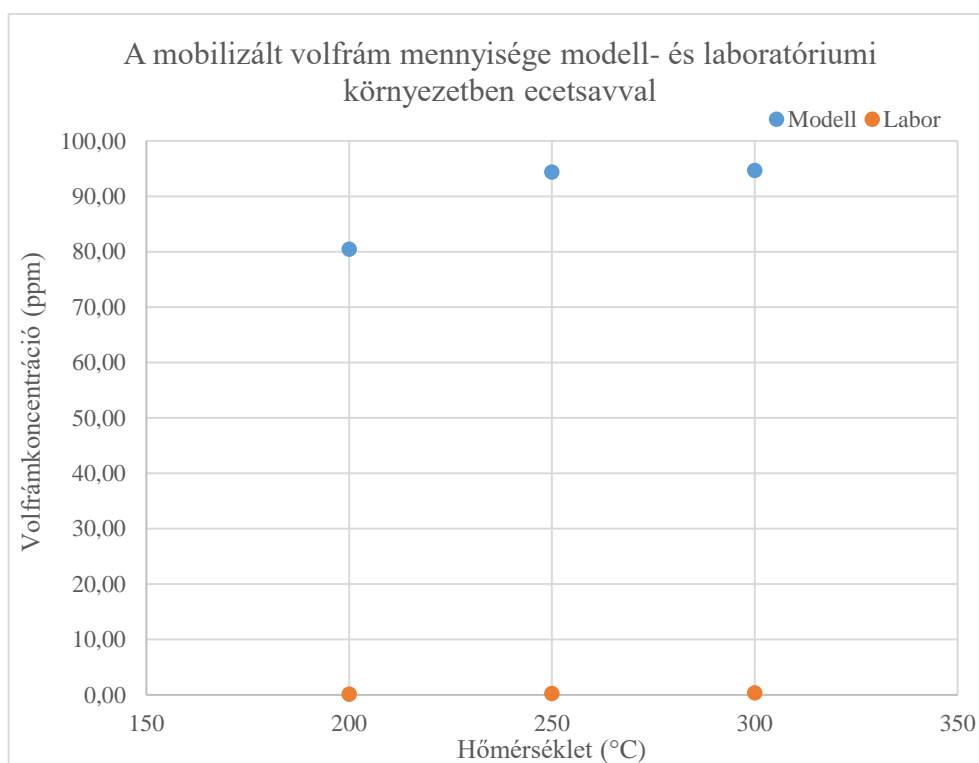


36. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása ioncserélt vízzel történő reakció esetén.

A laboratóriumi kísérletek alapján a hőmérséklet növekedésével a kioldott volfrám koncentrációja is növekszik 4,7 ppm-ről 14,6 ppm-re. A geokémiai modellezés alapján a legnagyobb mennyiségben 250 °C és 300 °C hőmérsékleten lehetséges volfrámot mobilizálni a kísérleti összeállításban, 95 ppm mennyiségben. A hőmérséklet 200 °C-ról 300 °C-ra történő növekedésével 81 ppm-ről 95 ppm-re növekszik a kioldható volfrám mennyisége. A modellen keresztül tapasztalt tendencia megfelel a nemzetközi szakirodalomban publikált eredményekkel (Wood & Samson, 2000). A laboratóriumban tapasztaltak és a modellben szimuláltak között jelentős eltérés van, ennek magyarázata az időtényezőben kereshető. Valószínűsíthető, hogy az ioncserélt vízzel lezajló reakciók

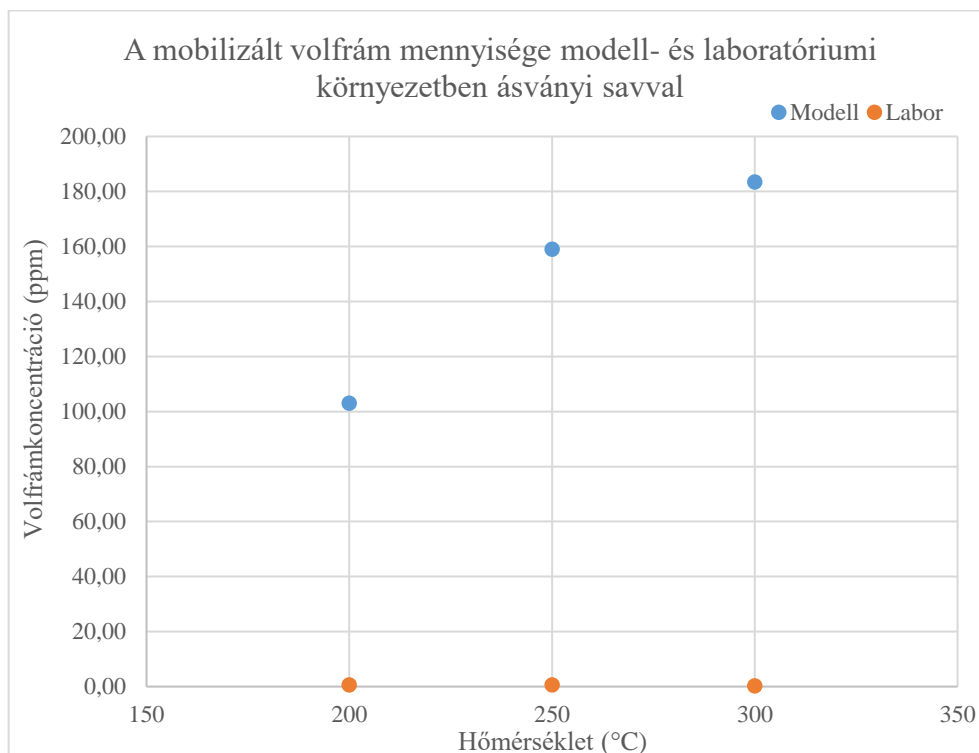
lényegesen lassabban mennek végbe, mint a laboratóriumban vizsgált időintervallum, így a kísérletek nem érték el az egyensúlyt. A reakciósebesség a 300 °C hőmérsékleten volt a legnagyobb, így az a koncentráció áll legközelebb a modellben tapasztaltakhoz, annak 15%-a. Alacsonyabb hőmérsékleten a modell által számolt koncentrációk 6%-át (250 °C hőmérsékleten) és 3%-át (200 °C hőmérsékleten) érték el a laboratóriumi kísérletek.

**Ecetsavval** is hasonló tendenciát mutat a geokémiai modell, miszerint 250 °C és 300 °C hőmérsékleten érhető el a leghatékonyabb volfrám mobilizáció. A laboratóriumi vizsgálatok során nem sikerült elérni az 1 ppm volfrámkoncentrációt sem, így arról trend nem olvasható le. Az ecetsavas modellezés során kapott eredmények néhány százalékos eltéréssel megegyeznek az ioncserélt vízzel futtatott modell eredményeivel. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált hőmérsékleteken az ecetsav 0,1 M-os koncentrációja gyakorlatilag nem javítja a volfrám kioldásának hatékonyságát az ioncserélt vízhez képest. A 0,1 M koncentrációjú ecetsavval kapott eredményeket a 37. ábra foglalja össze.



37. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása ecetsavval történő reakció esetén.

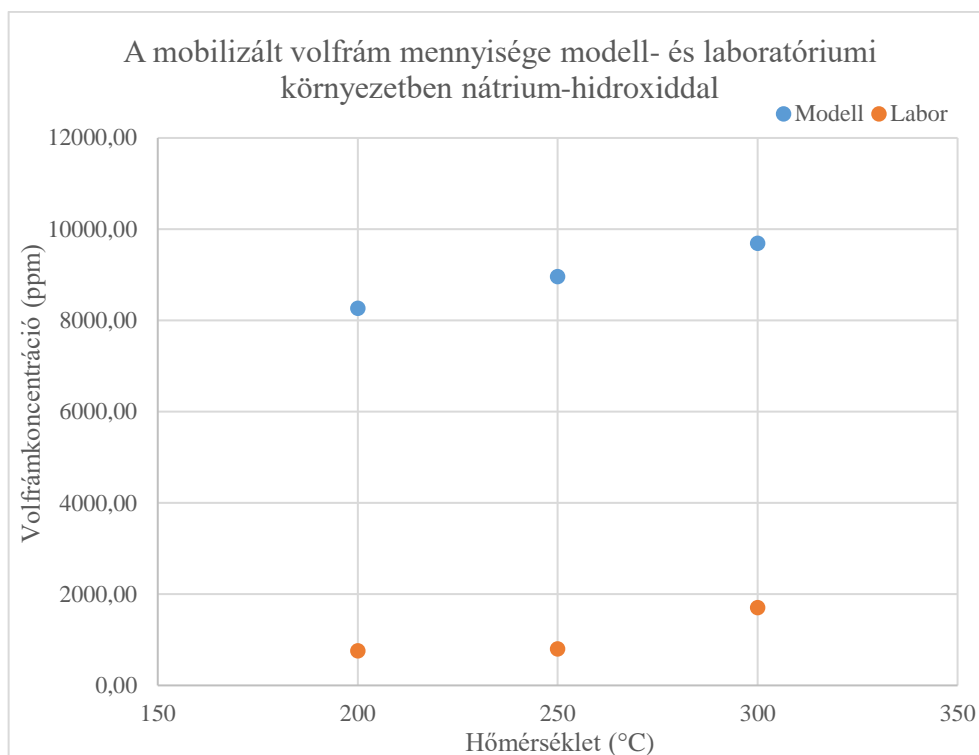
A laboratóriumban tapasztaltak szerint – két eset kivételével – nem sikerült elérni az 1 ppm volfrámkoncentrációt **ásványi sav**val. Ez a tendencia nem egyezik meg a geokémiai modellezés tapasztalataival, amely során az ioncserélt vízzel vagy az ecetsavval tapasztaltakhoz képest közel kétszer annyi volfrám vihető oldatba. Az ásványi sav 0,013 M-os koncentrációja a vízhez és az ecetsavhoz képest kedvez a scheelit és ferberit oldódásának. Az ásványi savval kapott eredményeket a 38. ábra foglalja össze.



38. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása ásványi savval történő reakció esetén.

A **nátrium-hidroxid** esetében a laboratóriumi kísérletek alatt és a geokémiai modellezés szerint is növekszik a volfrám mobilizációjának hatékonysága a hőmérséklet 200 °C-ról 300 °C-ra történő növelésével. A koncentrációkat tekintve, a laboratóriumban tapasztaltakhoz képest a modellezés – az egyensúlyiként tekintett reakciók miatt – lényegesen nagyobb mennyiségben oldott ki volfrámot, 9600 ppm-et is meghaladó mennyiségben. A 0,1 M koncentrációjú nátrium-hidroxiddal kapott eredményeket a 39. ábra foglalja össze.



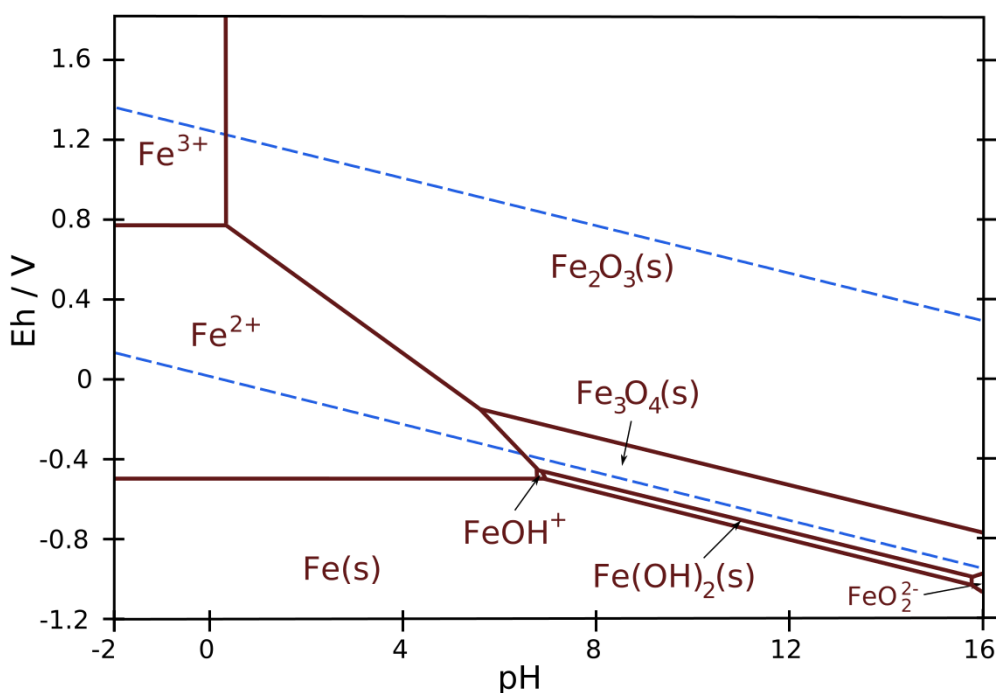


39. ábra: A geokémiai modellezéssel és a laboratóriumi vizsgálatok során kapott volfrámkoncentrációk összehasonlítása nátrium-hidroxiddal történő reakció esetén.

#### 5.7.4. AZ EREDMÉNYEK LEHETSÉGES MAGYARÁZATAI

A PHREQC-ben folytatott geokémiai modellezés eredményeinek értelmezésére számos – a modellezés output fájljaiból kinyerhető – információ lehet a segítségünkre. Egy modell lefutása számtalan elem, ion és vegyület időbeli változását is mutatja, a vizsgált 25 cella mindegyikében a reaktor felfűtése és a reakció során is. A modellezés során folytonos grafikonok segítségével monitorozásra került 20 paraméter változása: Ca, Eh, Fe,  $\text{FeOH}_2$ ,  $\text{FeOH}_3$ , ferberit, goethit,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , hematit,  $\text{HWO}_4^-$ , kvarc, magnetit, Na,  $\text{NaHWO}_4$ ,  $\text{NaWO}_4^-$ ,  $\text{O}_2$ , pH, Scheelit, Si és  $\text{WO}_4^-$ . Mivel minden különböző hőmérsékletre és áramlási sebességre külön modellt kellett készíteni, így 24 különböző modellt készítettem és futtattam le, ez összességében több, mint 480 grafikont eredményezett. Ezek segítségével igyekeztem megérteni és lehetőségeimhez mérten leírni a lezajló folyamatokat és azok lehetséges magyarázatait. A grafikonok mindegyikét nem csatolom a disszertációmhoz, csupán azokat, amelyek a kiemelt folyamatok megértéséhez szükségesek.

A geokémiai modellezés alapján ioncserélt víz, ecetsav és ásványi sav oldószerek hasonlóképpen viselkednek (a nátrium-hidroxiddal ellentétben, 16. táblázat). Ilyen savas és semleges kémhatású környezetben a csőreaktorban a kiindulási ferberit szilárd fázisból a bemeneti oldószer által teremtett oxigéndús közegben a reakció hematitot eredményez ( $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , 40. ábra).

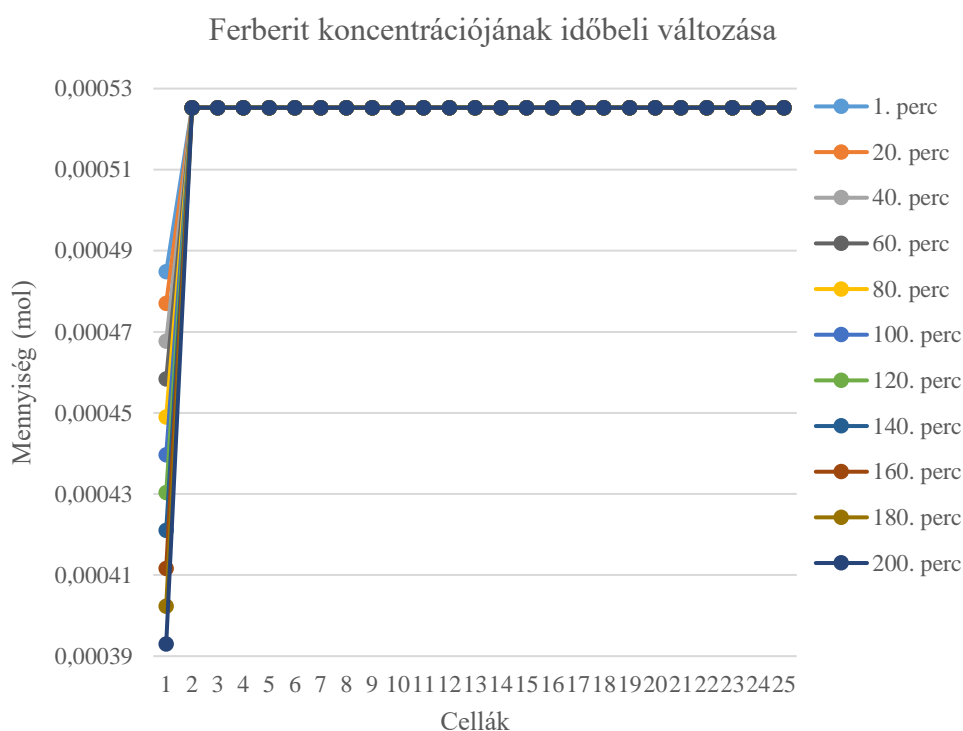


40. ábra: A vas Pourbaix-diagramja (Garrels & Christ (1965) és Takeno (2005) alapján).

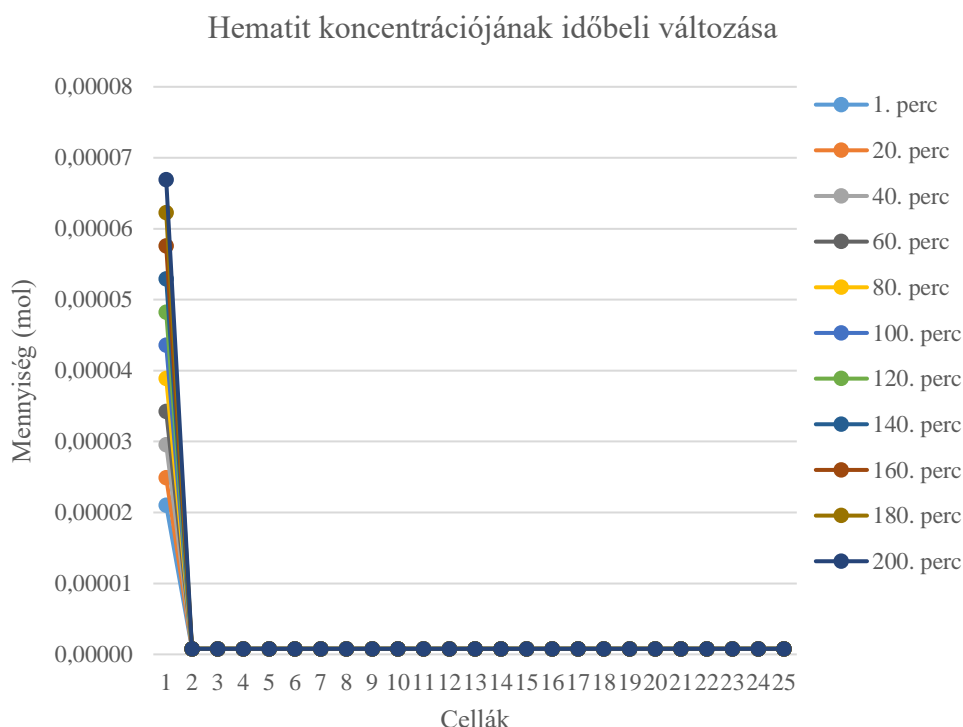
16. táblázat: A 300 °C hőmérsékleten futtatott modellek néhány fizikai tulajdonságai a kezdeti és a végső állapotban.

Oldószer	Kezdeti pH	Végső pH	Kezdeti pe	Végső pe	Kezdeti Fe	Végső Fe
Ioncserélt víz	3,92	3,32	9,884	4,239	$3,15 \times 10^{-9}$	$2,97 \times 10^{-9}$
Ecetsav	3,75	3,32	10,067	4,239	$6,52 \times 10^{-9}$	$2,99 \times 10^{-9}$
Ásványi sav	2,04	2,11	12,965	6,870	$4,09 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-7}$
NaOH	11,80	7,93	-12,438	-6,467	$3,23 \times 10^{-7}$	$3,64 \times 10^{-12}$

**Ioncserélt víz** esetében az idő előrehaladtával a ferberit fokozatos fogyása következik be a reaktor első cellájában (41. ábra). Ezzel párhuzamosan az oldatból növekvő mennyiségben hematit válik ki (42. ábra).



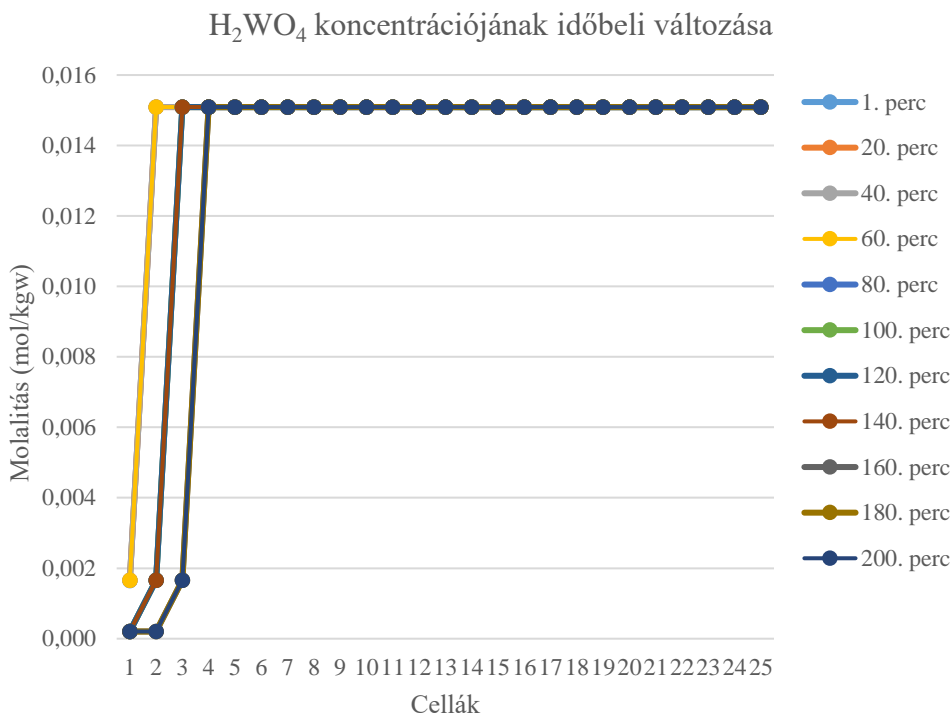
41. ábra: A ferberit oldódása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen ioncserélt vízzel.



42. ábra: A hematit mennyiségének alakulása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen ioncserélt vízzel.

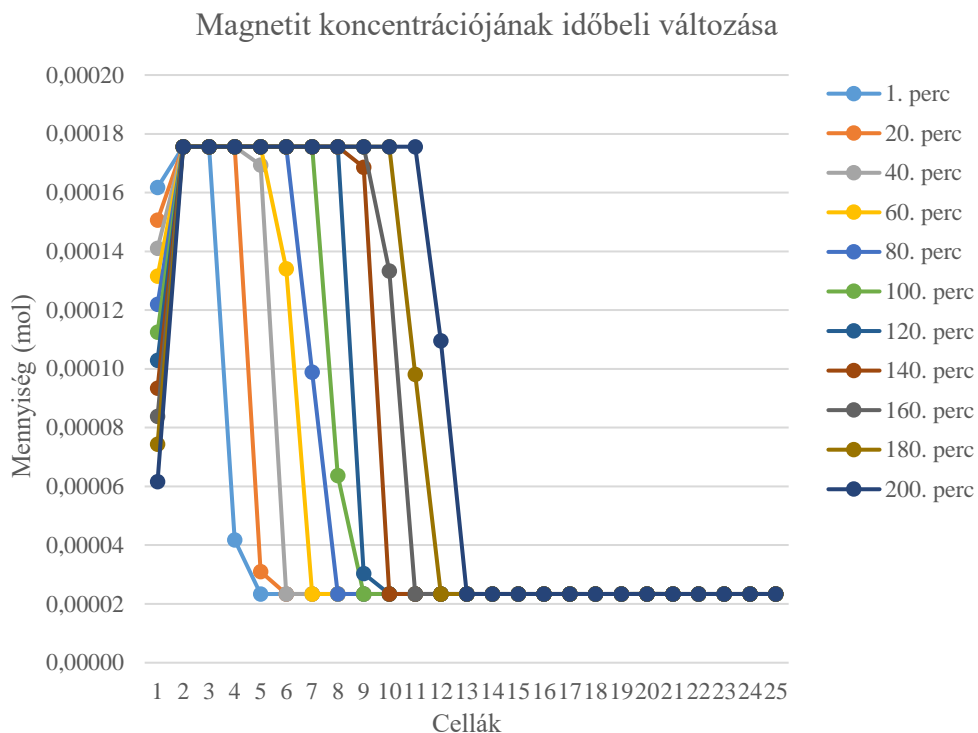
**Ecetsav**val folytatott modellezés a vízhez hasonló reakciókat eredményezett. A kezdeti pH (ioncserélt víz: 3,92; ecetsav: 3,75), a végső pH (3,32 mindkét esetben), valamint a kezdeti és végső pe is közel azonos.

**Ásványi sav** esetében is megfigyelhető a ferberit fogyása és a hematit keletkezése. Magnetit nem keletkezik a reakció során, mert nem oldódik be annyi ferberit, hogy elfogyjon az input oldat teljes oxigéntartalma, így nem tud redukált fázis képződni. Egy – korábbi reakciókban csak jelentéktelen mennyiségben elforduló – vegyület, a volfrámsav jelenik meg az ásványi savas reakciókban (43. ábra). Ez nem váratlan, mert savas közegben a volfrámsav a domináns volfrám-ion fajta. Ez vizes oldatban oldhatatlan, így kicsapódik. Az idő múlásával egyre több cellában mutatható ki ez a vízben oldhatatlan vegyület. A várthoz képest alacsony koncentrációban mobilizált volfrámot az ásványi sav, ennek egyik magyarázata a volfrámsav képződése és kicsapódása. Ez a szilárd anyag megköti a korábban mobilizált volframátot, és mivel vízben oldhatatlan, a reaktorban marad – nem távozik a fluidummal.

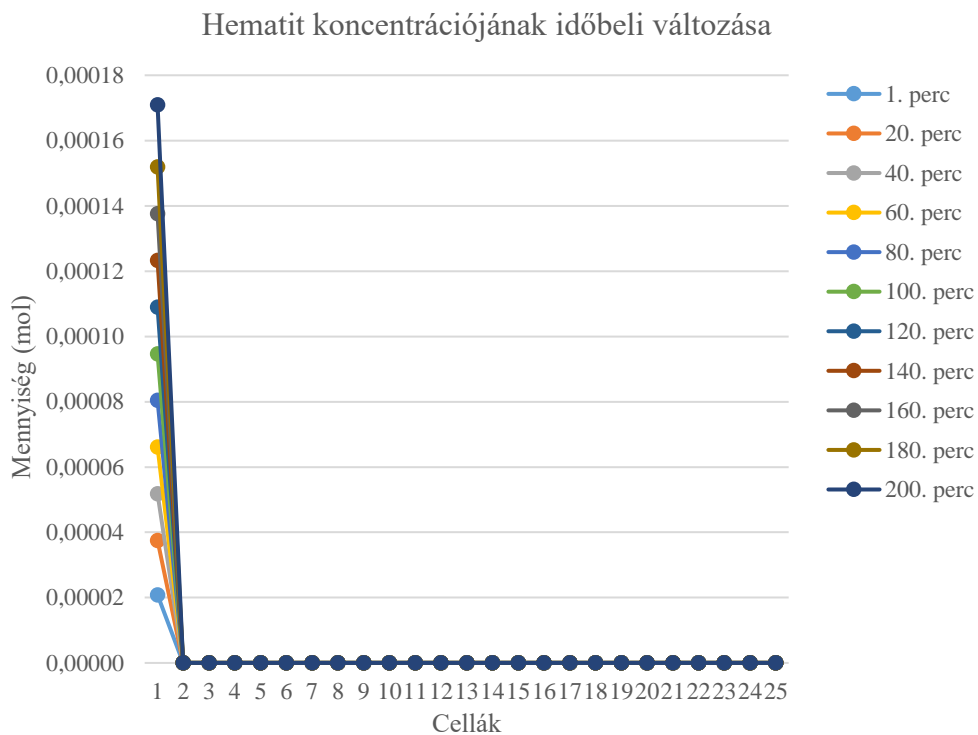


43. ábra: A volfrámsav keletkezése 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen ásványi sav oldószerrel.

A **nátrium-hidroxidos** kísérletekben a ferberit lényegesen nagyobb reakcióképességet mutat, mint a savas és ioncserélt vizes esetekben. Ennek hatására a felbomló ferberitből jelentős mennyiségű  $Fe^{2+}$  ion kerül a pórusoldatba. Az input oldat oxigén telítettsége  $Fe^{2+}$  ionok egy részét feloxidálja  $Fe^{3+}$  ionokká, azonban a ferberit beoldódása annyira intenzív, hogy az input oldat oldott oxigén tartalma nem elegendő az oxidatív viszonyok fenntartására. A kialakuló redukzív viszonyok között az oldott vas magnetitként kiválik az oldatból (44. ábra), felemészítve az oldat teljes oldott oxigén készletét. A magnetit képződése a betáplálási oldalon indul meg nagyon intenzíven és addig tart, amíg az adott cellában a ferberit teljesen el nem fogy. Ahogy a reakciótér adott cellájában elfogy a ferberit, az oxigén mennyisége újra megnő a beáramló friss input oldat hatására, és a kialakuló oxidatív körülmények a magnetit fokozatosan hematittá alakulását eredményezik (45. ábra).



44. ábra: A magnetit mennyiségének alakulása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen nátrium-hidroxid oldószerrel.



45. ábra: A hematit mennyiségének alakulása az idő előrehaladtával 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen nátrium-hidroxid oldószerrel.

### 5.7.5. EGYÉB FOLYAMATOK, TÉNYEZŐK

Általánosságban megfigyelhető, hogy a változások nagy része az első néhány (sokszor csak az első) cellában zajlik. Ennek oka, hogy az egyensúlyi modellezés miatt a reakciók azonnal lezajlottak áramlási sebességtől függetlenül, és ahhoz, hogy a reaktor minden cellájában egyensúly legyen, sokkal hosszabb ideig kellett volna vizsgálni a rendszert. Ez azonban nem volt célom, mert a geokémiai modellezést a laboratóriumban tapasztaltak magyarázataként szeretném használni, így a modellezésben használt áramlási sebesség (és idő) megegyezik a laboratóriumban mérttel.

A modellezés rávilágított arra, hogy mi történhet scheelit és ferberit különböző oldószerekkel való reakciója során. A megfigyelt pH és redoxpotenciál-változások a vas magnetit és/vagy hematit alakulását eredményezik. Néhány oldószer (főként a NaOH) esetében megfigyelhető a különböző szilikagélek megjelenése is a rendszerben. A vas-oxid fázisok és a szilikagélek képződése akár jelentősen befolyásolhatja a reaktorban végbemenő folyamatokat. A továbbiakban két olyan jelenséget mutatok be, amelyek az említett reakciótermékek hatásait magyarázzák. Az oxigéndús közegben képződő hematitnak affinitása van különböző ionok felszíni megkötésére. Weidner & Ciesielczyk (2019) szerint  $\text{WO}_4^{2-}$  iont is képes így megkötni, ezáltal a volfrám egy része nem távozik az oszlopból. A felületi megkötés mértéke pH függő, savas közegben jelentősebb, mint lúgos körülmények között. Ez befolyásolhatja az észlelt volfrámkoncentrációt.

A kvarc oldódása során az oldatba kerülő Si különböző szilikagélek formájában kiválik a reaktoron belül, ahol bevonatot képezhet más szilárd fázisok felszínén. Az ilyen szilikagél bevonatok a vas-oxidok felszínén különösképpen hajlamosak kialakulni (Christl, et al., 2012; Arol & Iwasaki, 2006), és nagymértékben képesek csökkenteni azok felületi ion megkötő képességét. A bevonat ezen felül a szilárd fázisok beoldódási/kiválási dinamikáját is hatékonyan képes befolyásolni.

A volfrám vizes közegben nem csupán a vizsgált ionformákban fordulhat elő, hanem politungsztát-ionok ( $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  és  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$ ) formájában is (Truong et al., 2017). Ezeket az ionos formákat elérhető oldódási, kinetikai vagy termodinamikai adatok hiányában nem tudtam a geokémiai modellezésbe beépíteni.

Ahhoz, hogy a kísérletek során jelentkező anomális volfrám koncentrációk kialakulását megbízhatóan magyarázni lehessen, a reaktorból kijövő fluidum részletes elemanalitikai és a reaktorban található zagy részletes elem- és fázis analitikai

monitorozása lenne szükséges. A geokémiai modellezés nem alkalmas arra, hogy önmagában válaszokat adjon a jelentkező anomáliák volumenének magyarázatára, de képesek felhívni a figyelmet olyan jelenségekre, amelyeket egy későbbi kísérletsorozat során érdemes részletesebben is tanulmányozni.



## 6. KÖVETKEZTETÉSEK

A disszertációm során megvizsgáltam a geotermikus energiához kapcsolható fémtermelés lehetőségét kétféle módon. Először leőrölt kőzeteket reagáltattam különböző oldószerekkel batch és átfolyásos kísérleti összeállításban, majd az Európai Unió számára is stratégiai fontosságú volfrám kioldásának lehetőségét vizsgáltam meg scheelit és ferberit ásványokból kiindulva.

Az egyik leghatékonyabb kioldási reakció 0,13 M koncentrációjú ásványi savval zajlott, amely 213000 ppm koncentrációban oldott ki gyakori elemeket. Ebből 211000 ppm szilícium volt, amely valószínűsíthetően a szilikátok nagymértékű mobilizálásából adódik. Ilyen nagy mennyiségű, gazdasági szempontból jelentéktelen anyag kioldása a gyakorlatban magasabb kockázatot jelent az üzemeltetés során fellépő kiválások és eltömődések miatt. A mérések során észlelt összes kritikus elem koncentrációja 830 ppb az ecetsavval és 8500 ppb az ásványi savval zajlott reakció esetén. Az egyik leghatékonyabb kritikus elem kioldás a HTL321 szilárd minta 0,1 M koncentrációjú ecetsavval való reakciójából adódott átfolyásos rendszerben, ahol az eredeti tartalom 0,54%-a mobilizálódott. Ez az arány másfélszer jobb a gyakori elemek kioldásakor tapasztalt legjobb eredményénél.

Az ecetsav az ásványi savhoz képest alacsonyabb mennyiségű kritikus elemet oldott ki a szilárd mintákból, ugyanakkor lényegesen kevesebb alumíniumot és szilíciumot mobilizált, mint az ásványi sav. Emiatt az ecetsav kioldásra használható oldószernak tűnik, mert jó kompromisszum a kioldott fémek mennyisége és a lerakódás kockázata között. Egy ásványi sav geotermikus rendszerben történő alkalmazása sokkal több kihívást rejt magában a szállítás, kezelés, tárolás és környezeti hatások miatt. A mérések eredményeit értékelve azt tapasztaltam, hogy egy alacsony koncentrációjú erősebb savnál (salétromsav és sósav elegye) előnyösebb egy alacsony koncentrációjú kevésbé erős sav használata a kőzetekből való fém mobilizálás során, mert az kevesebb mátrix anyagot old ki, amely a gyakorlati alkalmazás és üzemeltetés során kifejezetten előnyös.

Geotermikus rezervoárra jellemző fizikai paraméterek mellett sikerült megvalósítanom a volfrám in situ mobilizálását. Tapasztalatom szerint 200-300 °C hőmérséklettartományon jelentősen nagyobb hatékonysággal lehet volfrámot kioldani kőzetekből azonos koncentrációjú nátrium-hidroxiddal, mint savas oldószerekkel. A

leghatásosabb laboratóriumi méréseim alapján 0,1 M koncentrációjú nátrium-hidroxid oldattal 3074 ppm koncentrációban sikerült volfrámot mobilizálni és oldatba vinni. Ha egy rezervoárból 1000 l/perc hozammal termelünk ki ilyen fluidumot, akkor az 1 nap alatt hozzávetőlegesen 4,4 tonna oldatba vitt volfrám felszínre kerülését jelentené. Ha az elektroprecipitációs technológiának, amely a fluidumból szilárd formában nyeri ki az anyagot, 35%-os hatásfoka van, akkor mintegy 1,5 tonna volfrám lenne kinyerhető naponta. Így mesterséges fluidum cirkulálással is lehetőség nyílna ipari mennyiségű elemmobilizációra. Ez természetesen elvi potenciál, melyet számos tényező befolyásol (többek között a felszín alatt hozzáférhető volfrám mennyisége) és az alkalmazott technológiák fejlesztése is szükséges hozzá.

A laboratóriumban elvégzett méréseink alapján kimutatható mennyiségű hasznos elem mobilizálható – geotermikus rezervoárra jellemző paraméterek esetén – mind batch mind átfolyásos rendszerben. A méréseket és a potenciális jövőbeni alkalmazásokat is figyelembe véve kiemelt fontosságú a környezetvédelmi szempontból elfogadható összetételű és koncentrációjú oldószerek használata. A vizsgálataink alapján ezen kritériumoknak megfelelő oldószerek is képesek gazdaságilag potenciálisan vonzó mennyiségű anyagot kioldani a kőzetekből.

## 6.1. MEGVALÓSÍTHATÓSÁG

Egyre inkább terjedő nézet, hogy egy adott projekt esetén a dekarbonizáció egyenlő a fenntarthatósággal, pedig ez önmagában nem elegendő. A környezetvédelem ugyan nagyon fontos, de ha az adott tevékenység finanszírozhatatlanul drága, vagy vállalhatatlan társadalmi hatásokkal jár, akkor az nem fenntartható. Ugyanis minden energetikai projekt sikeres megvalósulása alapvetően három pilléren nyugszik: környezeti, társadalmi és pénzügyi fenntarthatóságon.

Az energiahordozó- és ásványvagyron készletek termelésére vonatkozó projektek – az elmúlt évtizedig – külön-külön foglalkoztak a készletek meghatározásával és a projektek megtérülésével. Az Egyesült Nemzetek Szövetsége kidolgozott egy szempontrendszert, amely ásványi nyersanyagokat és különböző energiaforrásokat (kőolaj, földgáz, megújuló energiaforrások, nukleáris üzemanyagok) értékel és hasonlítja össze a készletek nagysága és a befektetések komplex megtérülése figyelembevételével

(United Nations, 2010). Ezen ajánlás szerint az új osztályozási eljárás felváltja a korábbi készletnyilvántartási rendszereket (Horváth et al., 2016; Nádor et al., 2019).

A fenti elvek geotermikus projektekre való alkalmazása a következők vizsgálatát jelenti: geológiai kockázat és annak kezelése, technológiai elemek rendelkezésre állása, illetve társadalmi, környezeti és gazdasági hatások. A kifejlesztett eszköz az objektív értékeléshez három tengelyt használ (E, F, G). Az E-tengely a megvalósítandó projekt környezetvédelmi, szociális és gazdasági életképességét, az F-tengely az alkalmazni kívánt technológiai megvalósíthatóságát, míg a G-tengely az adott rezervoár geológiai kockázatát, a geotermikus energia mennyiségében rejlő bizonytalanságot veszi figyelembe és szándékosan kerüli a „vagyon” és „készlet” fogalmakat, mivel azok meghatározása nem egyértelmű (Nádor, 2016).

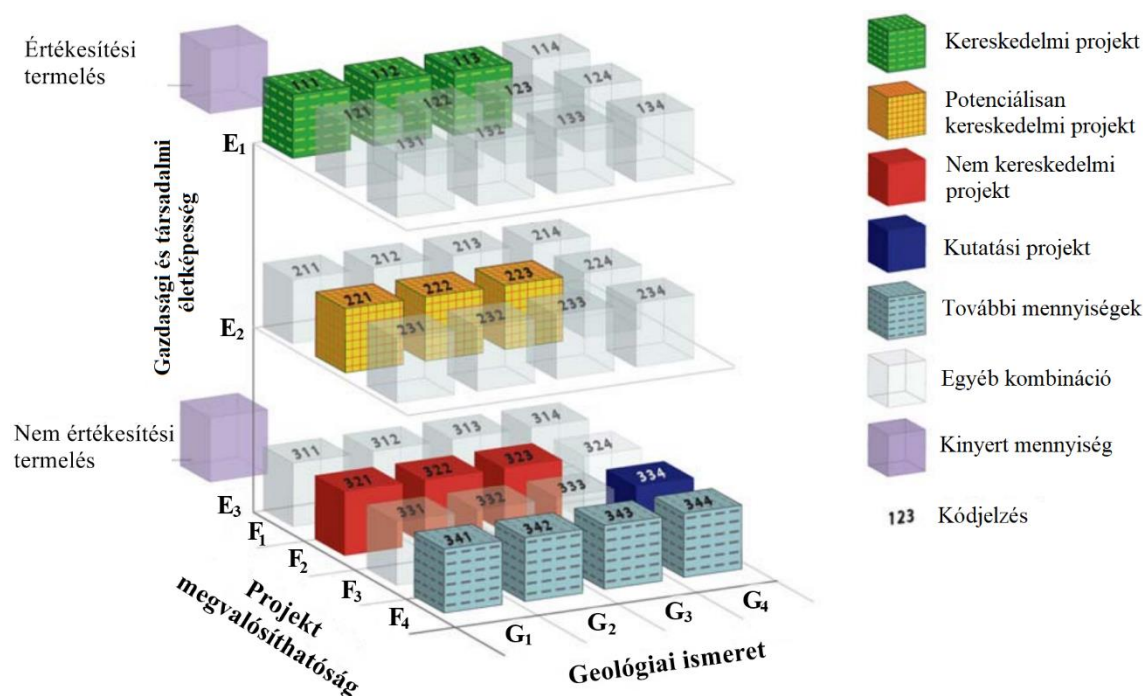
A környezetvédelmi, **szociális és gazdasági** értékelési szempontok között a megvalósuló rendszer környezetvédelmi, szociális és gazdasági körülményeinek projektre vetített kedvezőségét értékeli. Ez magában foglalja az aktuális piaci árat, a releváns jogi, szabályozási, környezeti és szerződéses feltételeket, a környezetvédelmi kérdéseket, pl. használt termálvíz felszíni elhelyezése vagy visszasajtolása. A keretrendszer értékelése a terület lakosságának szociális adottságainak, adott technológiához való elfogadhatóságának figyelembevételével készül. A szociális hozzáállás vizsgálat – a pénzügyi és műszaki szempontok mellett – kiemelet fontosságú, mert az elutasító társadalmi attitűd meggátolhatja a projekt továbbhaladását, vagy felfüggesztheti, illetve véglegesen meg is állíthatja a folyamatban lévő kitermelést.

A **terepi státusz és az alkalmazott technológia** a kivitelezéshez szükséges tanulmányok elérhetőségét és előrehaladottságát jelöli. Geotermikus projektek esetén ez jelenthet kutatási fázist, feltárási szakaszt, vagy már kitermelés alatt álló rezervoárt. Ezen kívül az alkalmazni kívánt technológia rendelkezésre állását is vizsgálja (EGS esetén például hidraulikus repesztés), továbbá figyelembe veszi lehetnek-e üzemeltetési problémák (például korrózió, vízkőkiválás).

A kockázatot értékelő szempontok magukba foglalják a **geológiai adottságokra** vonatkozó információ megbízhatóságát, valamint a kitermelhető vagyon potenciális mennyiségét különböző valószínűségi szinten.

Egy adott projekt értékelése során a kategóriák 3, illetve 4 alkategóriára oszlanak, egy háromdimenziós mátrixba helyezve az értékelt projektet (46. ábra). Az így kialakult

szempontrendszer különböző hő-, áram- és nyersanyagtermelésre vonatkozó lehetőségeket osztályoz, amely lehetővé teszi a projektek összehasonlítását, ezáltal a befektetőnek a projekt megvalósulásával járó kockázatát csökkenti.



46. ábra: Különböző energiaforrások értékelésére alkalmas szempontrendszer (Nádor, 2016).

Jelen technológiai fejlettség mellett a disszertációban bemutatott kombinált energia- és fémtermelő létesítmény gazdaságos megvalósítása nem lehetséges, így UNFC-2009 kódrendszer szerinti besorolása 334, azaz kutatási projektnek minősül. További technológiai fejlődés szükséges főként a geológiai kockázatot érintő területeken, ahol a legkritikusabb feladat a rezervoár repedésrendszerének megfelelő létrehozása. Amennyiben más tudományágak fejlődése ezt lehetővé teszi, a környezetbarát fluidumok használatával nem csupán a konvencionális bányászat markáns környezeti hatásait kerülhetjük el, hanem a korábbi technológiák számára nem elérhető mélységek hasznosítására is sor kerülhet. Ez természetesen nem csak előny, hanem kihívás is, mert az érces kőzetek szempontjából releváns 1-1,5 km mélység alatti potenciális telepek nem ismertek, eddig kívül estek az érc kutatás hatókörén.

Fontos megjegyezni, hogy az UNFC-2009 kódrendszer egy konkrét, megvalósult vagy éppen megvalósuló projekt osztályozására szolgál. Mivel a disszertációban

bemutatott munka jelenleg csak célul tűzi ki a pilot méretű üzemelést, ez az ígéretes jövőbeni technológia még nem értékelhető nagy biztonsággal az UNFC-2009 rendszerrel.

## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori kutatásom célja a fémek kioldhatóságának vizsgálata volt, geotermikus rezervoárra jellemző paraméterek mellett, laboratóriumban. A kőzetek és fluidumok szélesebb körének tanulmányozása alapján a volfrámot, mint az egyik legkritikusabb elemet vettem részletesebb vizsgálat alá. A laboratóriumban kétféle mérési összeállítás kioldásra gyakorolt hatékonyságát vizsgáltam. A batch kísérletekben a fluidum és kőzet aránya nagy volt, a kísérleteket akár 1000 órán keresztül is futtattuk. Ennek komplementere a folyamatos átfolyású reaktorral elvégzett kísérletek voltak, ahol a fluidum és kőzet aránya kicsi volt a folyamatos fluidum-betáplálás miatt, és reakcióidejük is rövidebb (maximum 3 óra). Hat különböző helyszínről gyűjtött kőzetmintát és két izolált volfrámtartalmú ásványt (valamint ezek keverékét) reagáltattam különböző hőmérsékleten (70 °C és 300 °C között), eltérő nyomáson (1 bar és 300 bar között) ioncserélt víz, ecetsav, egy ásványi savkeverék, valamint nátrium-hidroxid oldószerekkel. Ezek a körülmények megfeleltethetők egy 3 kilométer mélységben elhelyezkedő geotermikus rezervoár hőmérséklet és nyomás viszonyainak. A laboratóriumban kivitelezett reakciók eredményeként az elemek széles skáláját sikerült biztató koncentrációkban mobilizálni. Az észlelt kioldott elemeket gyakori és kritikus csoportokba osztottam. A kiválasztott gyakori elemek kis gazdasági jelentőségűek, ugyanakkor tömeges előfordulásúak voltak mind a kiindulási szilárd mintában, mind a kísérletek eredményeként gyűjtött fluidummintákban. Míg a kritikus csoport kiválasztott elemei jelentős gazdasági értékkel rendelkeznek és stratégiai szempontból kritikusnak számítanak a piaci kínálat bizonytalansága miatt.

Az egyik legmagasabb koncentrációban előforduló gyakori elemnek az ólom bizonyult, melyet ecetsavval batch reaktorban 870 ppm koncentrációban, átfolyásos rendszerű reaktorban 540 ppm koncentrációban sikerült kioldani. Alátámasztja a kioldási folyamatok eredményességét a jelentős mennyiségben észlelt cink, alumínium és szilícium koncentrációja is. A fluidummintákban észlelt Al és Si mennyisége a kőzet mátrix szilikátok kioldását indikálja, amely egy geotermikus rezervoárban való alkalmazáskor vonzó lehet, mert az áramlási pályákat megnyitja és ezáltal permeabilitás növekedéséhez vezethet. Ugyanakkor, ha ezen elemek koncentrációja túl magas, az ásványkiválások kockázata is jelentősen megnő. A kiválások eltömíthetik a repedéseket, akadályozva a fluidum áramlását, valamint lerakódásokat okozhatnak a kutakban és felszíni berendezésekben. Egy technológiai szempontból optimalizált geotermikus

rezervoárban, ahol a fémkinyerés nem csak a tiszta formában előforduló fémeket célozza (hanem például az olyan fémek kinyerését is, amelyek valamely kirakódást okozó elemmel együtt mennek oldatba), akkor a fluidumból való extrakció során egyaránt lecsökken az ásványkiválások kialakulásának kockázata mind a kutakban mind a rezervoárban. Ennek oka, hogy olyan anyagok kerülnek eltávolításra a rezervoárból, amelyek később eltömődést okoznának. Ilyen módon a rezervoárból történő fémkinyerés a természetes módon előforduló eltömődések és kirakódások előfordulását is csökkentené, ezáltal növelné az energiakinyerés hatékonyságát.

Az átfolyós rendszerű kísérleti összeállításban a kritikus elemek közül ecetsavval a stroncium oldódott ki legmagasabb koncentrációban (2840 ppb), míg a batch reaktorban végzett kísérlet során a kobalt (1070 ppb koncentrációban). Mindent összevéve, a kritikus elemek közül Sr, Co, W és Mo elemek jelentek meg a legnagyobb koncentrációban, ami jó motivációt jelentett a további vizsgálatok elvégzéséhez, ugyanis a volfrám és a kobalt a két legmagasabb gazdasági kockázatú elem az Európai Unióban.

A fontosabb elem mobilizálására elvégzett kioldási reakciókban még az enyhe és környezetbarát fluidumok is jó eredménnyel voltak használhatók. A megfelelő körülmények (magas hőmérséklet és nagy nyomás, valamint elegendő mennyiségű hozzáférhető felület) biztosította gyors kémiai reakciók ígéretes potenciált jelentenek a geotermikus rezervoárból történő fémkinyerésre. További kutatások és technológiai fejlesztések is szükségesek ahhoz, hogy geotermikus fluidumokból pilot vagy ipari méretben is sikerüljön fémeket kinyerni. A 4. fejezetben mért kísérletek csupán az első lépések a vízionált technológia vizsgálatához.

Közetek és fluidumok szélesebb spektrumának vizsgálata után (nemzetközi stratégiai nyersanyagokra vonatkozó javaslatok alapján) a volfrám került vizsgálataim fókuszába. Az 5. fejezetben fluidum-kőzet kölcsönhatásokat vizsgáltam annak érdekében, hogy feltérképezsem a volfrám kioldással történő mobilizációjának lehetőségét EGS-ben. A vizsgálatokat átfolyós rendszerben, geotermikus rezervoárra jellemző fizikai paraméterek mellett végeztem. Különböző volfrámásványokat (scheelit és ferberit) reagáltattam 200 °C, 250 °C és 300 °C hőmérsékleten 250-280 bar nyomáson 0,5 ml/perc és 1,0 ml/perc áramlási sebességen ioncserélt víz, ecetsav, ásványi sav és nátrium-hidroxid oldószerekkel. Méréseim alapján a scheelit sokkal jobban oldhatóan bizonyult a kioldási vizsgálatok során, mint a ferberit. A 300 °C hőmérsékleten és 1,0 ml/perc áramlási sebességen elvégzett kísérletek tiszta scheelitből hozzávetőlegesen



180 ppm volfrámkoncentrációt eredményeztek, míg ferberitből csupán 1-2 ppm koncentrációnyi volfrámot sikerült mobilizálni.

A kioldásra befolyással bíró fizikai paraméterek közül a kioldás időtartama és a hőmérséklet eredményezett jelentős különbséget az átfolyásos reakciók fluidummintáiban mért volfrámkoncentrációkban. Megjegyzem, a nyomás kioldásra gyakorolt hatását nem lehetett analitikusan vizsgálni a mérések során használt kísérleti összeállítással, az alkalmazott egydugattyús pumpa által okozott nyomásingadozások miatt.

A volfrám in situ kioldásának vizsgálatakor fontos tervezési tényező az egyes reakciókra tervezett idő. Általánosságban igaz, hogy a hosszabb tartózkodási idő nagyobb kioldott anyag koncentrációt eredményez, azonban ez nem minden esetben történt így. A laboratóriumi mérések alapján a legnagyobb mértékben a hőmérséklet befolyásolta a kioldás hatékonyságát. A magasabb hőmérsékletű (300 °C) kísérletek hatékonyabb kioldást és mobilizálást eredményeztek, mint az alacsonyabb hőmérsékletű (200 °C) kísérletek. A kísérletekben alkalmazottaknál magasabb hőmérsékletet nem vizsgáltam, mert a tanulmányozott 200 °C-300 °C közötti hőmérséklettartomány a nagyentalpiájú geotermikus rendszerek túlnyomó részét reprezentálja. A leőrölt minták szemcseméretének hatását sem vizsgáltam, méréseim során uniform szemcseméretet alkalmaztam a jobb összehasonlíthatóság érdekében. A szemcseméretet, korábbi tanulmányok alapján, úgy választottam ki, hogy a fluidum-kőzet reakciók gyors lejátszódásához szükséges kontaktfelület rendelkezésre álljon. Fontos megjegyezni, hogy ez nem reprezentálja egy geotermikus rendszer tényleges kontaktfelületét, térfogatát vagy a fluidum tartózkodási idejét. A laboratóriumi lépték felskálázása terepi méretekre további vizsgálatokat igényel.



## 8. SUMMARY

The goal of my research was to explore the possibility to mobilize metals under geothermal reservoir circumstances with *in situ* leaching in laboratory. Initial experiments were conducted on a variety of rocks with different fluids and based on these the focus of the further research was the mobilization of tungsten. Two different experimental setups were used to investigate the efficiency of leaching. In the batch reactors the fluid to rock ratio was relatively low, and the experiments could run for even 1000 hours. A custom-built flow-through reactor was built as a complementary to these, where fluid to rock ratio was high, however, reaction time was much shorter (maximum of 3 hours). Solid samples were collected from six different locations and for the more specific reactions two isolated tungsten bearing minerals were reacted with deionized water, acetic acid, a mixture of mineral acids and sodium-hydroxide.

A continuous flow-through EHPV and a batch experimental setup were used to study fluid–rock interactions under various geothermal reservoir conditions and investigate the potential of tungsten leaching and mobilisation in an EGS. Applied pressure was between 1 and 300 bar, temperatures ranged between 70 to 250 °C. These parameters correspond to the physical circumstances in an average geothermal reservoir at 3 km depth. Leaching experiments under these circumstances resulted in the mobilization of a variety of elements. The dissolved materials were grouped as ‘common’ and as ‘at risk’. The economic value of the selected ‘common’ elements is debatable, due to limited utility or wide availability. Elements with higher value but appearing in lower concentrations, such as Ag, Co, Ga, Mo, Sb, Sr, V and W elements, were selected as desirable, and referred to as ‘at risk’ elements. These elements have substantial economic value and are of strategic importance due to their supply risk.

One of the highest concentrations of ‘common’ elements occurred in the case of lead, mobilised at concentrations of up to 870 ppm with acetic acid during batch reaction and up to 540 ppm in flow-through reactor. Notable concentrations of Zn are also present in leachates, which corroborates the enhanced dissolution progress. In laboratory tests significant Al and Si were also found. Elevated concentrations of these elements indicate considerable dissolution of matrix silicates present in the samples. This could be desirable in terms of increasing reservoir permeability and opening flow paths, but if concentrations become too high there is an increased risk of precipitation, which could clog fractures and

inhibit fluid flow in a geothermal reservoir, and risk fouling boreholes or surface infrastructure. In a technologically optimised geothermal reservoir, where extraction would target metals but not necessarily in their pure forms (i.e. could include extraction of metals complexed with some of the scale forming elements), therefore as they are removed from the fluid in a technological material extraction step, the risk of clogging would decrease in the reservoir and in the well. In this way metal extraction would reduce natural scaling and therefore increase efficiency.

The highest concentration of a single element detected from the ‘at risk’ group was 1070 ppb Co concentration in batch reactors with acetic acid and 2840 ppb Sr concentration in flow-through setup with acetic acid. During all leaching tests Sr, Co, W, and Mo were detected with the largest abundance, which is a good motivation towards further experiments as tungsten and cobalt have the highest economic risk rating for the EU, respectively.

In leaching reactions even reasonably mild and environmentally acceptable fluids could be utilised to dissolve considerable amounts of silicate material as well as some elements of interest. Fast reaction rates given the right conditions (high temperature and pressure with good amount of available surface area) within the geothermal reservoir are promising in terms of potential to metal recovery. Future work and technological development is still needed to practically recover raw materials from geothermal fluids, as the desired concentrations for extraction tend to be a higher than those achieved in this study. The results are intended to use for upscaling to reservoir scale and calculate likely dissolved loads achievable, given reaction rates and solubility of the various elements involved. In this study the first steps were done to ensure the sustainability of the proposed technology, further investigations, advances in other technologies and a full life cycle assessment study need to follow.

After testing multiple fluids with polymetallic ore solid samples, tungsten minerals (scheelite and ferberite) were in the focus and were contacted with DI water, acetic acid, mineral acid and sodium-hydroxide in a custom-built flow-through reactor at 200 °C, 250 °C and 300 °C under 250–280 bar pressure and different flow rates. The effects of different physical parameters that could influence mild leaching were tested and compared, with the leaching time and temperature yielding significant differences in the tungsten concentrations during the leaching experiments. However, we noted that the influence of pressure on tungsten mobilisation could not be analytically investigated with

the current experimental setup because of the pressure fluctuation in the single-plunger pump within a given time interval. This resulted in minor pressure differences during each experiment, but the pressure ranges were still representative of the observed pressures in geothermal reservoirs. These pressure fluctuations did not influence leaching above a certain pressure such that the observed time and temperature differences during leaching yielded representative and realistic concentrations for the tested tungsten minerals.

Time is an important parameter during the *in situ* leaching of tungsten with DI water. Although it seems intuitive that a longer leaching time would result in a higher mobilisation rate, this is not always the case. The dissolution of tungsten from pure scheelite reached equilibrium rapidly (usually in the first 30 min), with the longer experiments yielding lower concentrations over time. This trend becomes more obvious at higher temperatures, and the experiments at lower temperatures yielded low concentrations, regardless of leaching time. Nevertheless, pure scheelite yielded the highest concentrations compared to pure ferberite and scheelite-ferberite (1:1) mixture. Pure ferberite showed a remarkably different trend compared to scheelite, as it was much harder to mobilise, and the concentrations were much lower. Although the mobilisation rate was lower in the first hour of the flow-through leaching compared to that in the second hour, the increase in mobilised material was only a few ppm. The scheelite trend was more dominant in the experiments with the scheelite-ferberite (1:1) mixture, but ferberite was still difficult to mobilise in the mixture.

These experiments indicate that temperature has the largest influence on the *in situ* leaching of tungsten. The higher temperature (300 °C) experiments resulted in much more effective dissolution and mobilisation than the lower temperature (200 °C) experiments. Higher temperatures were not considered as the currently used 200 °C-300 °C temperature range represents the vast majority of high-enthalpy geothermal reservoirs. The influence of the solid particle grain size on leaching was not investigated, with a uniform grain size used in the experiments for a better comparison among the experiments. This grain size, which was based on previous studies, was chosen to speed up the reaction time by increasing the contact surface for fluid to rock reactions. We note that this may not represent the actual contact surface, -volume or -time of a geothermal reservoir so that future studies should explore the effect of grain size on tungsten mobilisation.

In leaching reactions even reasonably mild and environmentally acceptable fluids could be utilised to dissolve considerable amounts of silicate material as well as some elements of interest. Fast reaction rates given the right conditions (high temperature and pressure with good amount of available surface area) within the geothermal reservoir are promising in terms of potential to metal recovery. Future work and technological development are still needed to practically recover raw materials from geothermal fluids, as the desired concentrations for extraction tend to be higher than those achieved in this study. The results are intended to use for upscaling to reservoir scale and calculate likely dissolved loads achievable, given reaction rates and solubility of the various elements involved. In this study the first steps were done to ensure the sustainability of the proposed technology, further investigations, advances in other technologies and a full life cycle assessment study need to follow.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a témavezetőmnek, Dr. Szanyi Jánosnak személyes és szakmai támogatásáért, illetve a disszertáció és az alapját szolgáló kutatás megvalósításához nyújtott segítségéért. Köszönöm szépen Dr. Fintor Krisztián geokémiai modell felépítéséhez és értékeléséhez nyújtott segítségét.

Köszönet illeti Dr. Christopher Rochelle és Dr. Andrew Kilpatrick geokémikusokat (Brit Geológiai Szolgálat) is a doktori tanulmányok alatt megjelent tudományos cikkekhez való hozzájárulásért, és a batch kísérletek során nyújtott együttműködésért. Hálás vagyok Dr. Czinkota Imrének és Dr. Kovács Balázsnak a kísérleti összeállítás megtervezésében és kalibrálásában nyújtott segítségért.

Köszönöm Dr. Raucsik Bélának a röntgen-pordiffrakciós mérésekben nyújtott segítségét. Szintén köszönöm a szakmai segítséget Dr. Németh Norbertnek, a nevezéktanban és a kőzetek leírásához nyújtott segítségéért. Köszönöm Dr. Medgyes Tamásnak és Dr. Kóbor Balázsnak a támogató közreműködést. Köszönöm a laboratóriumi eszközökről készült képeket Szabó Ferencnek.

Külön köszönet a CHPM2030 projekt nemzetközi csapatának, akik azon túl, hogy feladatot és ötleteteket adtak, jelentősen segítették a nemzetközi kutatási tapasztalataim bővítését. Továbbá köszönöm az Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék munkatársainak, hogy támogató közeget biztosított disszertációm elkészítéséhez.

## IRODALOMJEGYZÉK

- Amer, A. M. (2000): Investigation of the direct hydrometallurgical processing of mechanically activated low-grade wolframite concentrate. *Hydrometallurgy*, Volume 58, Issue 3: pp. 251–259. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00134-1
- Arol, A. I., Iwasaki, I. (2006): Effect of Sodium Silicate on Flocculation of Hematite with Starch in the Presence of Calcium. *Separation Science and Technology*, Volume 38, Issue 3: pp. 647-659. DOI: 10.1081/SS-120016656
- Bednar, A. J., Jones, W. T., Boyd, R. E., Ringelberg, D. B., Larson, S. L. (2008): Geochemical parameters influencing tungsten mobility in soils. *Journal of Environmental Quality*, Volume 37, Issue 1: pp. 229–233. DOI: 10.2134/jeq2007.0305
- Bajcsi, P., Bozsó, T., Bozsó, R., Molnár, G., Tábor, V., Czinkota, I., M. Tóth, T., Kovács, B., Schubert, F., Bozsó, G., Szanyi, J. (2015): New geothermal well-completion and rework technology by laser, *Central European Geology*, Volume 58, Issue 1: pp. 88-99. DOI: 10.1556/24.58.2015.1-2.6
- Bateman, K., Rochelle, C. A., Purser, G., Kemp, S.J., Wagner, D. (2013): Geochemical interactions between CO<sub>2</sub> and minerals within the Utsira caprock: A 5-year experimental study. *Energy Procedia*, 37, pp. 5307-5314. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.448.
- BGS, British Geological Survey, (2015): British Geological Survey risk list 2015, National Environmental Research Council, Anglia
- Blasco, M., Gimeno, M. J., Auqué, L. F. (2017): Comparison of different thermodynamic databases used in a geothermometrical modelling calculation. *Procedia Earth and Planetary Science*, Volume 17, Issue 1: pp. 120-123. DOI: 10.1016/j.proeps.2016.12.023
- BMU (2011): Tiefe Geothermie - Nutzungsmöglichkeiten in Deutschland, Beltz Bad Langensalza GmbH, BT Weimar
- Bourcier, W. L., Lin, M., Nix, G. (2005): Recovery of minerals and metals from geothermal fluids. 2003 SME Annual Meeting, Cincinnati, OH, United States, Feb 24 - Feb 26, 2003, Lawrence Livermore National Laboratory
- Breede, K., Dzebisashvili, K., Liu, X., Falcone, G. (2013): A systematic review of enhanced (or engineered) geothermal systems: past, present and future. *Geothermal Energy*, Volume 1, Issue 4. DOI: 10.1186/2195-9706-1-4
- Carrington, C. G., Bannister, P., Liu, Q. (1996): Performance of a scroll compressor with R134a at medium temperature heat pump conditions. *Energy Research*, Volume 20, Issue 8: pp. 733-743. DOI: 10.1002/(SICI)1099-114X(199608)20:8<733::AID-ER187>3.0.CO;2-C
- Chabora, E., Zemach, E., Spielman, P., Drakos, P. S., Hickman, S. H., Lutz, S. J., Boyle, K., Falconer, A., Robertson-Tait, A., Davatzes, N. C., Rose, P., Majer, E., Jarpe, S.

- (2012): Hydraulic Stimulation of Well 27-15, Desert Peak Geothermal Field, Nevada, USA. Proceedings, Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, January 30 - February 1, 2012, 12 p. URL: <https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/IGAstandard/SGW/2012/Chabora.pdf>
- Che, X. D., Linnen, R. L., Wang, R. C., Aseri, A., Thibault, Y. (2013): Tungsten solubility in evolved granitic melts: An evaluation of magmatic wolframite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 106, Issue 1: pp. 84–98. DOI: 10.1016/j.gca.2012.12.007
- Christl, I., Brechbühl, Y., Graf, M., Kretzschmar, R. (2012): Polymerization of silicate on hematite surfaces and its influence on arsenic sorption. *Environmental Science & Technology*, Volume 46, Issue 24: pp. 13235-13243. DOI: 10.1021/es303297m
- Dickson, F. W., Blount, C. W., Tunell, G. (1963): Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100 °C to 275 °C and from 1 bar to 1000 bars pressure. *American Journal of Science*, Volume 261, Issue 1: pp. 61-78. DOI: 10.2475/ajs.261.1.61
- DiPippo, R. (2008): *Geothermal Power Plants, 2nd. Ed.: Principles, Applications, Case Studies, and Environmental Impact*. Oxford, England: Elsevier.
- DiPippo, R. (2015): *Geothermal Power Plants, 4th. Ed.: Principles, Applications, Case Studies, and Environmental Impact*. Oxford, England: Elsevier.
- Dunne, J. A., Jackson, S. C., Harte, J. (2013): Greenhouse effect. *Encyclopedia of Biodiversity*, pp. 18-32. DOI: 10.1016/B978-0-12-384719-5.00068-X
- Economides, M. J., Nolte, K. G. (2000): *Reservoir stimulation*, 3rd ed. Wiley, United Kingdom.
- Európai Bizottság (2014): Éghajlat- és energiapolitikai keret a 2020-2030-as időszakra.
- European Commission Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs; Deloitte Sustainability; British Geological Survey; Bureau de Recherches Géologiques et Minières; Netherlands Organisation for Applied Scientific Research 2017: *Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Critical Raw Materials Factsheets*. ISBN: 978-92-79-72119-9, DOI: 10.2873/398823
- Fischer, A., Hlatki, M., Mezősi, A., Pató, Zs. (2009): Geotermikus villamosenergia-termelés lehetőségei Magyarországon. Műhelytanulmány, Regionális Energiagazdasági Kutatóközpont
- Franco, A., Villani, M. (2009): Optimal design of binary cycle power plants for water-dominated, medium temperature geothermal fields. *Geothermics*, Volume 38, Issue 4: pp. 379-391. DOI: 10.1016/j.geothermics.2009.08.001
- Friðleifsson, G. O., Elders, W. A. (2005): The Iceland Deep Drilling Project: a search for deep unconventional geothermal resources. *Geothermics*, Volume 34, Issue 3: pp. 269-285. DOI: 10.1016/j.geothermics.2004.11.004

- Friðleifsson, G. O., Elders, W. A., Albertsson, A. (2014): The concept of the Iceland deep drilling project. *Geothermics*, Volume 49, Issue 1: pp. 2-8. DOI: 10.1016/j.geothermics.2013.03.004
- Friðleifsson, G. O., Elders, W. A., Zierenberg, R. A., Stefánsson, A., Fowler, A. P. G., Weisenberger, T. B., Harðarson, B. S., Mesfin, K. G. (2017): The Iceland Deep Drilling Project 4.5 km deep well, IDDP-2, in the seawater-recharged Reykjanes geothermal field in SW Iceland has successfully reached its supercritical target. *Scientific Drilling*, Volume 23, Issue 1: pp. 1-12. DOI: 10.5194/sd-23-1-2017
- Garrels, R. M., Christ, C. L. (1965): *Solutions, minerals, and equilibria*. 450 p. New York: Harper & Row
- Genter, A., Cuenot, N., Melchert, B., Moeckes, W., Ravier, G., Sanjuan, B., Sanjuan, R., Scheiber, J., Schill, E., Schmittbuhl J. (2013): Main achievements from the multi-well EGS Soultz project during geothermal exploitation from 2010 and 2012. *European Geothermal Congress 2013 Pisa, Italy, 2013. June 3-7. Proceedings EGC 2013*
- Ghorbani, Y., Franzidis, J.-P., Petersen, J. (2016): Heap leaching technology - current state, innovations, and future directions: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Volume 37, Issue 2: pp. 73-119. DOI: 10.1080/08827508.2015.1115990
- Grant, M. A., Donaldson, I. G., Bixley, P. F. (1982): *Geothermal reservoir engineering*. New York, New York, United States of America: Academic Press.
- Grigoli, F., Cesca, S., Rinaldi, A. P., Manconi, A., López-Comino, J. A., Clinton, J. F., Westaway, R., Cauzzi, C., Dahm, T., Wiemer, S. (2018): The November 2017  $M_w$  5.5 Pohang earthquake: A possible case of induced seismicity in South Korea. *Science*, Volume 360, Issue 6392: pp. 1003-1006. DOI: 10.1126/science.aat2010
- Hayes, S. M., McCullough, E. A. (2018): Critical minerals: A review of elemental trends in comprehensive criticality studies. *Resources Policy*, Volume 59, Issue 1: pp. 192-199. DOI: 10.1016/j.resourpol.2018.06.015
- Hofmann, H., Zimmermann, G., Zang, A., Min, K.-B. (2018): Cyclic soft stimulation (CSS): a new fluid injection protocol and traffic light system to mitigate seismic risks of hydraulic stimulation treatments. *Geothermal Energy*, Volume 6, Issue 27. DOI: 10.1186/s40517-018-0114-3
- Hofmann, H., Zimmermann, G., Farkas, M., Huenges, E., Zang, A., Leonhardt, M., Kwiatek, G., Martinez-Garzon, P., Bohnhoff, M., Min, K.-B., Fokker, P., Westaway, R., Bethmann, F., Meier, P., Yoon, K. S., Choi, J. W., Lee, T. J. and Kim, K. Y. (2019): First field application of cyclic soft stimulation at the Pohang Enhanced Geothermal System site in Korea. *Geophysical Journal International*, Volume 217, Issue 2: pp. 926–949. DOI: 10.1093/gji/ggz058
- Horváth, Z., Sári, K., Fodor, B. (2016): A nemzetközi ásványvagyon-osztályozási keretrendszer és a szilárd ásványi nyersanyagok kutatási jelentéseire vonatkozó szabványok áttekintése. *Földtani Közlöny* 146/2, pp. 107-121.



- Howard, G. C., Fast, C. R. (1970): Hydraulic Fracturing” SPE Monograph 2. Henry L. Doherty Series 203 p. SPE 30402
- Hörbrand, T., Baumann, T., Moog, H. C. (2018): Validation of hydrogeochemical databases for problems in deep geothermal energy. *Geothermal Energy*, Volume 6, Issue 20. DOI: 10.1186/s40517-018-0106-3
- Huenges, E. (2010): Geothermal energy systems: Exploration, development, and utilization. WILEY-VCH. ISBN: 978-3-527-40831-3
- Idso, S. B. (1998): CO<sub>2</sub>-induced global warming: a skeptic's view of potential climate change. *Climate Research*, Volume 10, Issue 1: pp. 69-82. DOI: doi:10.3354/cr010069
- Jian-Bin, H., Shao-Wu, W., Yong, L., Zong-Ci, Z., Xin-Yu, W. (2012): Debates on the causes of global warming. *Advances in Climate Change Research*, Volume 3, Issue 1: pp. 38-44. DOI: 10.3724/SP.J.1248.2012.00038
- Jobbik, A. (2008): Mesterséges geotermikus energiatermelő rendszerek matematikai modellezése. PhD értekezés, Miskolci Egyetem, Miskolc. [http://midra.uni-miskolc.hu/JaDoX\\_Portlets/documents/document\\_5575\\_section\\_1403.pdf](http://midra.uni-miskolc.hu/JaDoX_Portlets/documents/document_5575_section_1403.pdf)
- Kennedy, M. (1961): The recovery of lithium and other minerals from geothermal water at Wairakei. *Proceedings of United Nations Conference on New Sources of Energy*. New York: United Nations (1961)
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., Wallington, T. J. (2012): Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, Volume 48, Issue 1: pp. 55–69. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006
- Kilpatrick, A., Rochelle, C., Rushton, J., Lacinska, A., Füzéri, D., Chenery, S., Marriot, A., Hamilton, E., Watts, M., Mountney, I., Kemp, S. (2017): Report on metal content mobilisation using mild leaching, CHPM2030 Deliverable D2.2, 374 p. DOI: 10.5281/zenodo.1207069
- Kumar, P. A., Vengatasalam, R. (2015): Mineral beneficiation by heap leaching technique in mining. *Procedia Earth and Planetary Science*, Volume 11, Issue 1: pp. 140-148. DOI: 10.1016/j.proeps.2015.06.018
- Lindal, B. (1973): Industrial and other applications of geothermal energy. *Geothermal Energy*, pp. 135-148
- Linnen, R. L., Lichtervelde, M. V., Černý, P. (2012): Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, Volume 8, Issue 4: pp. 275–280. DOI: 10.2113/gselements.8.4.275
- Luo, L., Miyazakia, T., Shibayama, A., Yen, W., Fujita, T. (2003): A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap. *Minerals Engineering*, Volume 16, Issue 7: pp. 665–670. DOI: 10.1016/S0892-6875(03)00103-1

- Mádlné Szőnyi, J., Rybach, L., Lenkey, L., Hámor, T., Zsemle, F. (2008): A geotermikus energiahasznosítás nemzetközi és hazai helyzete, jövőbeni lehetőségei Magyarországon. Ajánlások a hasznosítást előmozdító kormányzati lépésekre és háttér tanulmány. MTA, Budapest. [http://www2.sci.u-szeged.hu/geotermika/dokumentumok/MTA\\_geotermika.pdf](http://www2.sci.u-szeged.hu/geotermika/dokumentumok/MTA_geotermika.pdf)
- Mádlné Szőnyi, J. (2010): A geotermikus energia. Grafon kiadó
- Marsden, J. O., House, C. I. (2006): The chemistry of gold extraction. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc, 2nd edition, Colorado, USA, 655 p.
- Meeussen, J. C. L., Slood, H. A., Dijkstra, J. J., Kosson, D.S. (2009): Review of thermodynamic and adsorption databases. Cementitious Barriers Partnership, 27 p.
- MIT (Massachusetts Institute of Technology), Tester, J. W., Anderson, B. J., Batchelor, A. S., Blackwell, D. D., DiPippo, R., Drake, E. M., Garnish, J., Livesay, B., Moore, M. C., Nichols, K., Petty, S., Toksöz, M. N., Veatch, R. W. (2006): The Future of geothermal energy - impact of enhanced geothermal systems on the United States in the 21st Century. US Department of Energy, Washington, D.C.,
- Mlcak, H. A. (1996): An Introduction to the Kalina Cycle. (L. Kielasa, & G. E. Weed, Eds.) Proceedings of the International Joint Power Generation Conference, XXX(Book No. H01077)
- Mock, J. E., Tester, J. W., Wright, P. M. (1997): Geothermal energy from the earth: Its potential impact as an environmentally sustainable resource. Annual Review of Energy and the Environment, Volume 22, Issue 1: pp. 305 – 356.
- Mroczek, E., Dedual, G., Graham D., Bacon, L. (2015): Lithium extraction from Wairakei geothermal fluid using electrodialysis. Proceedings World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia 19-25 April 2015
- Muffler, L. J. P. (1993): Tectonic and hydrologic control of the nature and distribution of geothermal resources. Geo-Heat Center Quarterly Bulletin (Klamath Falls, OR), Volume 20, Issue 2.
- Nádor, A. (2015): A rétegrepesztés környezeti hatásainak vizsgálata. Kézirat, Magyar Földtani és Geofizikai Intézet, 99 p.
- Nádor, A. (2016): A geotermikus energiavagyon nemzetközi osztályozási és jelentési rendszerei, harmonizációs lehetőségek és a hazai adaptáció első lépései. Földtani Közlöny 146/2, pp. 135-147.
- Nádor, A., Zilahi-Sebess, L., Rotár-Szalkai, Á., Gulyás, Á., Markovic, T. (2019): New methods of geothermal potential assessment in the Pannonian basin. Netherlands Journal of Geosciences, Volume 98, Issue 10: 9 p. DOI: 10.1017/njg.2019.7
- Németh, N., Földessy, J., Hartai, É., Márai, F., Kristály, F., Móricz, F., Debreczeni, Á., Kiss, A., Osvald, M., Szanyi, J. (2016): EGS-relevant review of orebody structures: CHPM2030 Deliverable D1.3, 59 p. DOI: 10.5281/zenodo.581018

- Neupane, G., Wendt, D. S. (2017): Assessment of mineral resources in geothermal brines in the US. 42nd Workshop on geothermal reservoir engineering Stanford University, Stanford, California, February 13-15, 2017
- Onozaki, S., Nemoto, S., Hazeyama, T. (1976): Process for recovering tungsten from alkaline leaching solution of tungsten ores. United States Patent 3969484
- Osvald, M. (2014): A hódmezővásárhelyi geotermikus visszasajtoló rendszer szűrőit eltömítő biológiai komponensek vizsgálata metagenomikai módszerrel. BSc szakdolgozat, Szegedi Tudományegyetem, Szeged.
- Osvald, M. (2015): Manipulation of lipid content in algae biomass at the Blue Lagoon R&D center. MSc thesis, Reykjavik University, Reykjavik.
- Osvald, M., Maróti, G., Pap, B., Szanyi, J. (2017a): Biofilm Forming Bacteria during Thermal Water Reinjection. *Geofluids*, 2017, DOI:10.1155/2017/9231056, p. 7
- Osvald, M., Szanyi, J., Medgyes, T., Kóbor, B., Csanádi A. (2017b): Geothermal energy developments in the district heating of Szeged. *European Geologist Journal*, 43(Geothermal - The Energy of the Future), pp. 30–33. DOI: 10.5281/zenodo.580904
- Osvald, M., Kilpatrick, D. A., Rochelle, A. C., Szanyi, J., Medgyes, T., Kóbor, B. (2018a): Laboratory leaching tests to investigate mobilisation and recovery of metals from geothermal reservoirs, *Geofluids*, 2018, Article ID 6509420, 24 p. DOI: 10.1155/2018/6509420
- Osvald, M., Maróti, G., Pap, B., Szanyi, J. (2018b): Biofilmképző baktériumok szerepe a termálvíz visszasajtolásban. *Hidrológiai Közlöny*, Volume 98, Issue 3: pp. 69-74
- Osvald, M., Kilpatrick, D. A., Rochelle, A. C., Szanyi, J., Raucsik, B., Medgyes, T., Kóbor, B. (2021): Laboratory investigations of the physical parameters influencing the in situ leaching of tungsten. *Geothermics*, Volume 89, Issue 1, DOI: 10.1016/j.geothermics.2020.101992
- Portier, S., André, L., Vuataz, F.-D. (2007): Review on chemical stimulation techniques in oil industry and applications to geothermal systems. *ENhanced Geothermal Innovative Network for Europe*, 34 p.
- Portier, S., Vuataz, F.-D., Nami, P., Sanjuan, B., Gérard, A. (2009): Chemical stimulation techniques for geothermal wells: experiments on the three-well EGS system at Soultz-sous-Forêts, France. *Geothermics*, Volume 38, Issue 4: pp. 349-359
- Pulidindi, K., Chakraborty, S. (2018): Tungsten market size by application, by end-use, industry analysis report, regional outlook, application growth potential, price trends, competitive market share & forecast, 2018–2025
- Richards, H. G., Savage, D., Andrews, J. N. (1992): Granite-water reactions in an experimental Hot Dry Rock geothermal reservoir, Rosemanowes test site, Cornwall, U.K. *Applied Geochemistry*, Volume 7, Issue 3: pp. 193-222. DOI: 10.1016/0883-2927(92)90038-5

- Rimstidt, J. D., Chermak, J. A., Gagen, P. M. (1994): Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation (eds Alpers, C. N., Blowes, D. W.), pp. 1-13. DOI: 10.1021/bk-1994-0550.ch001
- Rochelle, C. A., Milodowski, A. E., Bateman, K., Moyce, E. B. A., Kilpatrick, A. (2016): A long-term experimental study of the reactivity of basement rock with highly alkaline cement waters: Reactions over the first 15 months. *Mineralogical Magazine*, Volume 80, Issue 6: pp. 1089-1113.
- Rybach, L. (2003): Geothermal energy: sustainability and the environment. *Geothermics*, Volume 32, Issues 4-6: pp. 463-470. DOI: 10.1016/S0375-6505(03)00057-9
- Saemundsson, K., Axelsson, G., Steingrímsson, B. (2009): Geothermal systems in global perspective. Short Course on Surface Exploration for Geothermal Resources. Ahuachapan: United Nations University - Geothermal Training Programme. <http://www.os.is/gogn/unu-gtp-sc/UNU-GTP-SC-09-10.pdf>
- Schill, E., Genter, A., Cuenot, N., Kohl, T. (2017): Hydraulic performance history at the Soultz EGS reservoirs from stimulation and long-term circulation tests. *Geothermics*, Volume 70, Issue 1: pp. 110–124
- Schwarz, G., Ripa, M., Thunholm, B., Shaw, R. A., Bateman, K., Deady, E., Lusty, P., Ramalho, E. C., Matos, J. X., Gameira, C., Persa, D., Marincea, S., Baltres, A., Costea, C., Dumitras, D., Preda, G., Bisevac, V., Fernandez, I. (2016): CHPM2030 Deliverable D1.2: Report on data availability. Zenodo. DOI: 10.5281/zenodo.581003
- Shen, L., Li, X., Taskinen, P. (2018): Thermodynamics of tungsten ores decomposition process options. The Minerals, Metals & Materials Society 2018 in: B. Davis et al. (eds.), Extraction 2018, The Minerals, Metals & Materials Series, pp. 2441-2453. DOI: 10.1007/978-3-319-95022-8\_206
- Sverdrup, H. U., Olafsdottir, A. H., Ragnarsdottir, K. V. (2017): Modelling global wolfram mining, secondary extraction, supply, stocks-in-society, recycling, market price and resources, using the WORLD6 system dynamics model. *BioPhysical Economics and Resource Quality*, Volume 2, Issue 11: 17 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41247-017-0028-x>
- Szanyi, J., Kovács, B. (2010.): Utilization of geothermal systems in South-East Hungary. *Geothermics*, Volume 39, Issue 1: pp. 357-364.
- Szanyi, J., Kurunczi, M., Kóbor, B., Medgyes, T. (2013): Korszerű technológiák a termálvíz visszasajtolásban: Kutatási eredmények és gyakorlati tapasztalatok. InnoGeo Kft., 202 p. ISBN: 9789638968920
- Szanyi, J., Bálint, A., Osvald, M., Kovács, B., Czinkota, I., Nagygal, J. (2015): Sustainability of Szentes geothermal field operations, Groundwater Risk Assessment. Proceedings of the 2nd IAH Central European Groundwater Conference (2015), 2016, Bucharest.

- Szanyi, J., Medgyes, T., Kóbor, B., Osvald, M. (2016): CHPM2030 Deliverable D1.4: Conceptual framework for orebody-EGS. Zenodo. DOI: 10.5281/zenodo.581032
- Szanyi, J., Osvald, M., Medgyes, T., Kóbor, B., M. Tóth, T., Madarász, T., Kolencsikné Tóth, A., Debreczeni, Á., Kovács, B., Vásárhelyi, B., Rozgonyi-Boissinot, N. (2017): Recommendations for Integrated Reservoir Management: CHPM2030 Deliverable D2.1, 119 p. DOI: 10.5281/zenodo.1204833
- Takeno, N. (2005): Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments. Geological Survey of Japan Open File Report No.419
- Tester, J. W., Drake, E. M., Driscoll, M. J., Golay, M. W., Peters, W. A. (2005): Sustainable Energy: Choosing Among Options. MIT Press, Cambridge
- Tkaczyk, A. H., Bartl, A., Amato, A., Lapkovskis, V., Petrániková, M. (2018): Sustainability evaluation of essential critical raw materials: cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements. Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 51, Issue 20: 27 p. DOI: 10.1088/1361-6463/aaba99
- Truong, H. T., Kim, Y. H., Lee, M. S. (2017): Solvent extraction of tungsten(VI) from moderate hydrochloric acid solutions with LIX 63. Korean Journal of Metals and Materials, Volume 55, Issue 6: pp. 405-411. DOI: 10.3365/KJMM.2017.55.6.
- United Nations (2010): United Nations Framework Classification for Fossil Energy and Mineral Reserves and Resources 2009. ECE Energy Series, Volume 39, Issue 1: 25 p. [https://www.unece.org/fileadmin/DAM/energy/se/pdfs/UNFC/unfc2009/UNFC2009\\_ES39\\_e.pdf](https://www.unece.org/fileadmin/DAM/energy/se/pdfs/UNFC/unfc2009/UNFC2009_ES39_e.pdf)
- Ungemach, P., Antics, M. (2010): The road ahead toward sustainable geothermal development in Europe. Transactions - Geothermal Resources Council, Volume 34, Issue 1: pp. 146-159
- Vulcan Energy (2020): Maiden indicated lithium-brine resource at the Insheim licence, Vulcan Zero Carbon Lithium Project. <https://v-er.com/wp-content/uploads/MaidenIndicatedResourceInsheimVulcanZeroCarbonLithium20Jan20.pdf>
- Weidner, E., Ciesielczyk, F. (2019): Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials. Materials, Volume 12, Issue 6: p. 927. DOI: 10.3390/ma12060927
- Williams, C. F., Reed, M. J., Anderson, A. F. (2011): Updating the classification of geothermal resources. In: Proceedings of the thirty-sixth workshop on geothermal reservoir engineering. Stanford University, Stanford, 31 Jan–2 Feb 2011.
- Wood, S. A., Samson, I. A. (2000): The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and mNaCl. Economic Geology, Volume 95, Issue 1: pp. 143-182. DOI: 10.2113/gsecongeo.95.1.143

- Woody, C. A., Hughes, R. M., Wagner, E. J., Quinn, T. P., Roulson, L. H., Martin, L. M., Griswold, K. (2010): The mining law of 1872: Change is overdue. *Fisheries*, Volume 35, Issue 7: pp. 321-331. DOI: 10.1577/1548-8446-35.7.321
- Zhang, L., Chen, S., Zhang, C. (2019): Geothermal power generation in China: Status and prospects. *Energy Science & Engineering*, Volume 7, Issue 5: pp. 1428-1450. DOI: 10.1002/ese3.365

## **FÜGGELÉK**





F 1: A kritikus elemek koncentrációi az egyes szilárd kőzetmintában

Elem	Ag	Co	Ga	Mo	Sb	Sr	V	W	Összes kritikus
Minta	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB
Kimutatási határ	20	30	10	40	200	30	40	600	
HTLMix (Herodsfoot, DNY Anglia)	45258,83	4169,87	4272,66	223,06	861478,98	16679,67	20292,37	42936,29	995311,73
HTL315 (South Caradon, DNY Anglia)	11973,44	249443,41	9746,84	780,91	145129,71	15440,17	7738,55	216446,11	656699,15
HTL319 (Cligga Head, DNY Anglia)	639,66	430,16	1195,83	1533,93	5513,29	9968,94	718,91	17678896,30	17698897,02
HTL321 (Masca-Cacova Ierii, Románia)	424,80	78783,79	1392,45	700,33	58165,19	15421,11	22437,25	25124,42	202449,34
HTL322 (Rudabánya, ÉK Magyarország)	534398,93	4028,59	1282,41	2386,12	2497731,37	1156992,59	2913,91	9290,47	4209024,39
HTL324 (Recsk, ÉK Magyarország)	3098,11	48344,41	17976,82	20344,31	694,81	5236,13	258590,19	6466,08	360750,86

F 2: A kritikus elemek koncentrációi a kioldási fluidummintákban batch reakció után

Elem	Ag	Co	Ga	Mo	Sb	Sr	V	W	Összes kritikus
Minta	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB
Kimutatási határ	0,07	0,03	2	0,09	0,006	0,3	0,4	0,03	
HTLMix + ioncserélt víz	*	*	*	*	116,41	51,30	*	*	167,71
HTLMix + 0,1M ecetsav	*	77,29	17,15	*	20,41	92,04	*	67,67	274,56
HTLMix + 0,1M ecetsav 200 °C	*	26,48	4,00	1,04	656,28	141,60	*	*	829,40
HTLMix + 0,013M ásványi sav	*	3,76	*	2,64	32,10	84,80	*	0,24	123,54
HTLMix + 0,13M ásványi sav 100 °C	*	159,07	12,00	17,48	3,49	149,20	*	0,28	341,52
HTLMix + 0,13M ásványi sav 200 °C	*	979,95	8,00	176,00	7100,00	220,00	*	7,98	8491,92
HTL315 + ioncserélt víz	*	1001,28	*	*	71,93	*	*	*	1073,21
HTL315 + 0,1M ecetsav	*	1069,75	*	*	90,06	*	*	91,59	1251,40
HTL319 + ioncserélt víz	*	*	*	*	2,41	*	*	181,83	184,24
HTL319 + 0,1M ecetsav	*	*	*	*	*	*	*	128,04	128,04
HTL321 + 0,013M ásványi sav	*	11,64	*	2,60	43,51	101,20	*	*	158,95
HTL324 + 0,013M ásványi sav	*	5,52	*	0,44	0,16	58,40	*	*	64,52

\*: Kimutatási határ alatti koncentráció

F 3: A kritikus elemek koncentrációi a kioldási fluidummintákban átfolyásos reakció után

Elem	Ag	Co	Ga	Mo	Sb	Sr	V	W	Összes kritikus
Minta	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB
Kimutatási határ	0,05	0,02	0,05	0,1	0,05	0,01	0,2	0,02	
HTL322 + ioncserélt víz 1	*	4,24	*	0,6	19,45	844,57	*	0,19	869,05
HTL322 + ioncserélt víz 2	*	2,77	*	0,6	15,81	660,15	*	0,07	679,4
HTL322 + ioncserélt víz 3	*	2,02	*	0,5	65,22	489,79	*	0,05	557,58
HTL322 + 0,1M ecetsav	<100	<300	*	<300	<2000	2837	<200	<2000	2837
HTL324 + ioncserélt víz	*	0,81	*	8,6	91,66	414,46	*	0,23	515,76
HTL324 + 0,1M ecetsav	<100	<300	*	<300	<2000	1526	<200	<2000	1526
HTL321 + ioncserélt víz	0,09	0,28	*	3,8	18,75	377,31	0,3	1,06	401,59
HTL321 + 0,1M ecetsav	<100	<300	*	<300	<2000	1094	<200	<2000	1094
HTL315 + 0,1M ecetsav	<100	209,29	*	<300	<2000	8,3806	10	<2000	227,6706
HTL319 + 0,1M ecetsav	90	9,2927	*	<300	440	95,153	<200	470	1104,4457
HTLMix + 0,1M ecetsav	20	94,967	*	<300	7990	918,33	<200	<2000	9023,297

\*: Kimutatási határ alatti koncentráció

F 4: A gyakori elemek koncentrációi az egyes szilárd kőzetmintában

Elem	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Rb	S	Si	Zn
Minta	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
Kimutatási határ	9	0,4	10	0,02	0,3	6	36	9	2	0,6	30	0,04	0,7	0,02	30		7
HTLMix (Herodsfoot, DNY Anglia)	15530,48	46	4205	37	25	641	5993	5880	2974	350	551	9	83238	40	14437	408010	6814
HTL315 (South Caradon, DNY Anglia)	16406,93	18	374	1	24	13412	132105	868	1927	765	510	8	28	8	91747	330518	249
HTL319 (Cligga Head, DNY Anglia)	3438,966	11	109	0	28	74	16407	1262	51	4656	104	1	27	26	59	412250	68
HTL321 (Masca-Cacova Ierii, Románia)	517,3251	8	51541	0	10	1445	397790	34	37169	782	55	8	7	0	217122	3290	142
HTL322 (Rudabánya, ÉK Magyarország)	1292,076	2503	9029	1075	14	8	16480	546	2013	301	62	7	59105	2	2729	39010	178876
HTL324 (Recsk, ÉK Magyarország)	11615,29	16	1485	1	5	11585	186533	1766	4374	561	851	33	12	8	75251	345450	189

\*: Kimutatási határ alatti koncentráció

F 5: A gyakori elemek koncentrációi a kioldási fluidummintákban batch reakció után

Elem	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Rb	S	Si	Zn
Minta	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB
Kimutatási határ	5	0,06	3	0,02	0,3	0,7	1	0,2	0,007	0,5	0,8	0,06	11	0,5	11	0,06	3
HTLMix + ioncserélt víz	105	46	*	*	*	7	*	4684	19343	*	*	*	418	12	*	4309	*
HTLMix + 0,1M ecetsav	1642	*	91652	17	*	15	*	3401	51998	8309	*	117	871112	22	*	14277	3131
HTLMix + 0,1M ecetsav 200 °C	460	2162	112006	22	*	12	13059	5960	49950	6996	12000	71	18499	15	*	75692	6261
HTLMix + 0,013M ásványi sav	*	970	80004	2	2	*	120	*	32273	5679	4000	8	80	*	4001	*	120
HTLMix + 0,13M ásványi sav 100 °C	76984	958	124006	1553	1094	34406	12103	15601	112961	8458	6400	1113	3676056	82	4001	81044	323065
HTLMix + 0,13M ásványi sav 200 °C	29722	1412	*	809	304	924	848648	76003	62787	25897	*	42850	805280	524	232036	210993801	183156
HTL315 + ioncserélt víz	5287	*	*	*	*	3996	40705	*	*	701	*	27	*	4	*	17198	1922
HTL315 + 0,1M ecetsav	7412	*	*	*	*	10327	56082	*	*	779	*	31	*	5	*	21004	1115
HTL319 + ioncserélt víz	*	*	*	*	*	11	*	*	*	206	*	*	*	8	*	5181	*
HTL319 + 0,1M ecetsav	3079	*	*	*	36	132	4767	*	*	837	*	*	*	31	*	8822	*
HTL321 + 0,013M ásványi sav	*	866	92005	23	2	*	8	1200	37648	6726	3600	6	4	*	4001	*	760
HTL324 + 0,013M ásványi sav	26623	1294	32002	7	12	13	143755	2400	22871	1311	11600	31	4	6	4001	*	1992

\*: Kimutatási határ alatti koncentráció

F 6: A gyakori elemek koncentrációi a kioldási fluidummintákban átfolyásos reakció után

Elem	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Rb	S	Si	Zn
Minta	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB	PPB
Kimutatási határ	1	0,05	50	0,05	0,5	0,1	10	50	50	0,05	50	0,2	0,2	0,01	1000	40	0,5
HTL322 + ioncserélt víz 1	21	248	52890	140	2	3	*	2940	4290	577	1530	42	1314	9	36000	4576	5895
HTL322 + ioncserélt víz 2	4	228	47650	117	2	2	*	3430	3420	420	1830	25	1067	11	31000	4237	5041
HTL322 + ioncserélt víz 3	12	220	21240	79	1	16	*	1390	1580	266	1690	7	17008	4	14000	1740	5768
HTL322 + 0,1M ecetsav	<600	1958	378200	2577	<300	<80	<10000	54000	44000	645	10000	<300	537892	*	22000	*	98738
HTL324 + ioncserélt víz	4	107	477120	*	1	9	*	10820	26190	960	8490	65	2	81	364000	51658	27
HTL324 + 0,1M ecetsav	<600	268	1261900	<700	<300	<80	90925	41000	24000	8896	63000	<300	5299	*	182000	*	1702
HTL321 + ioncserélt víz	76	155	383830	*	8	8	*	8180	126020	286	18800	3	19	60	379000	74144	16
HTL321 + 0,1M ecetsav	<600	153	1314300	<700	<300	<80	29330	7000	375000	1904	17000	<300	22190	*	375000	*	934
HTL315 + 0,1M ecetsav	2548	26	36719	<700	145	45	12812	21313	11997		6186	356	1145	*			6292
HTL319 + 0,1M ecetsav	645	71	7793	<700	201	13	54192	7450	2344		4169	290	98	*			208
HTLMix + 0,1M ecetsav	98	639	609030	84	13	1	4805	49918	117900		29278	154	243620	*			7969

\*: Kimutatási határ alatti koncentráció

Ahol nem szerepel érték, ott a koncentráció nem került mérésre.

***F 7: A nátrium-hidroxiddal 300 °C hőmérsékleten, 0,5 ml/perc áramlási sebességen futtatott PHREEQC modell kódja***

TITLE Oldódási modell NaOH

SOLUTION 0

temp 25  
pH 12.899 charge  
pe 7.708  
redox pe  
units mol/kgw  
density 1  
Na 0.1000901  
O(0) 0.0005264  
-water 0.001444 # kg

END

KINETICS 1-25

Quartz

-formula SiO2 1  
-m 0.08732397  
-m0 0.08732397  
-parms 43.876 1  
-tol 1e-008

-steps 0 in 0 steps # seconds

-step\_divide 1

-runge\_kutta 3

-bad\_step\_max 10000

PHASES

ferberite

FeWO4 = Fe+2 + WO4-2

log\_k -12.903

-analytical\_expression -15.466 0.017243 0 0 0 -2.9e-005

scheelite

CaWO4 = Ca+2 + WO4-2

log\_k -11.5277

-analytical\_expression -15.682 0.024667 0 0 0 -3.6e-005

INCREMENTAL\_REACTIONS True

RATES

Quartz

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor for fields rate relative to lab rate (=1)

10 rem acid solution parameters

11 a1=0

12 E1=0

13 n1=0

20 rem neutral solution parameters

21 a2=1.98

22 E2=77000

30 rem base solution parameters

31 a3=1.97E+04

32 E3=80000

33 n2=0.34

36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated

40 SR\_mineral=SR("quartz")

41 if (M<0) then goto 200

```

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200
43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67
50 if (SA<=0) then SA=1
60 R=8.31451
75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1
80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK)
85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("OH-")^n2
90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*PARM(2)
100 moles= rate*Time
200 save moles
-end

SOLUTION 1-25
    temp      25
    pH         12.899 charge
    pe         7.708
    redox      pe
    units      mol/kgw
    density    1
    Na         0.1000901
    O(0)       0.0005264
    -water     0.001444 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1-25
    Fe(OH)2    0 0
    Fe(OH)3    0 0
    Goethite   0 0
    Hematite   0 0
    Magnetite  0 0
    SiO2(am)   0 0
    ferberite  0 0.00052684508
    scheelite  0 0.0005556952

SELECTED_OUTPUT 1 25
    -file      D:\OneDrive - geo.u-szeged.hu\PhD\Disszertáció\PHREEQC\Elkészült egyensúlyi modellek futásai\20200928\300C 05mlmin NaOH_solution_20200928.xls
    -high_precision      true
    -reset                false
    -solution              true
    -time                  true
    -step                  true
    -pH                    true
    -pe                    true
    -temperature          true
    -totals                Si W Fe Fe(2) Fe(3) Ca Na O(0)
    -molalities            H2WO4 HWO4- WO4-2 NaHWO4
                        NaWO4-
    -equilibrium_phases    ferberite scheelite SiO2(am) Fe(OH)3
                        Hematite Goethite Magnetite Fe(OH)2
    -kinetic_reactants     Quartz
    -active                true
    -user_punch            true

USER_PUNCH 1
    -headings mass_W_(g) soln_vol_(L) density_(kgm-3) P_(atm)
    -start
10 M_W = 183.84
20 mass_W = TOTMOLE("W") * M_W
30 PUNCH mass_w
40 PUNCH SOLN_VOL
50 PUNCH RHO
70 PUNCH PRESSURE
    -end

```



```

KNOBS
  -iterations          200
  -convergence_tolerance 1e-012
  -tolerance           1e-019
  -step_size           100
  -pe_step_size         10
USER_GRAPH 1 pH Heating
  -headings            pH
  -axis_titles          "Cells" "pH" ""
  -chart_title          "pH to 300 °C"
  -initial_solutions    false
  -connect_simulations  false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, -LA("H+")
  -end
  -active              true
USER_GRAPH 2 Eh Heating
  -headings            Eh
  -axis_titles          "Cells" "Eh [mV]" ""
  -chart_title          "Eh to 300 °C"
  -initial_solutions    false
  -connect_simulations  false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, (-LA("e-"))*59.3
  -end
  -active              true
USER_GRAPH 3 Ca Heating
  -headings            Ca
  -axis_titles          "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title          "Ca to 300 °C"
  -initial_solutions    false
  -connect_simulations  false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Ca")
  -end
  -active              true
USER_GRAPH 4 Na Heating
  -headings            Na
  -axis_titles          "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title          "Na to 300 °C"
  -initial_solutions    false
  -connect_simulations  false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Na")
  -end
  -active              true
USER_GRAPH 5 Fe Heating
  -headings            Fe
  -axis_titles          "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title          "Fe to 300 °C"
  -initial_solutions    false
  -connect_simulations  false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Fe")
  -end
  -active              true
USER_GRAPH 6 Si Heating
  -headings            Si

```

```

    -axis_titles           "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title           "Si to 300 °C"
    -initial_solutions     false
    -connect_simulations   false
    -plot_concentration_vs x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Si")
  -end
    -active               true
USER_GRAPH 7 WO4-2 Heating
  -headings               WO4-2
  -axis_titles             "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title             "WO4-2 to 300 °C"
  -initial_solutions       false
  -connect_simulations     false
  -plot_concentration_vs   x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("WO4-2")
  -end
    -active               true
USER_GRAPH 8 HWO4- Heating
  -headings               HWO4-
  -axis_titles             "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title             "HWO4- to 300 °C"
  -initial_solutions       false
  -connect_simulations     false
  -plot_concentration_vs   x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("HWO4-")
  -end
    -active               true
USER_GRAPH 9 NaHWO4 Heating
  -headings               NaHWO4
  -axis_titles             "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title             "NaHWO4 to 300 °C"
  -initial_solutions       false
  -connect_simulations     false
  -plot_concentration_vs   x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("NaHWO4")
  -end
    -active               true
USER_GRAPH 10 NaWO4- Heating
  -headings               NaWO4-
  -axis_titles             "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title             "NaWO4- to 300 °C"
  -initial_solutions       false
  -connect_simulations     false
  -plot_concentration_vs   x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("NaWO4-")
  -end
    -active               true
USER_GRAPH 11 H2WO4 Heating
  -headings               H2WO4
  -axis_titles             "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title             "H2WO4 to 300 °C"
  -initial_solutions       false
  -connect_simulations     false
  -plot_concentration_vs   x
  -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("H2WO4")
  -end

```

```

    -active                                true
USER_GRAPH 12 O2 Heating
    -headings                             O2
    -axis_titles                           "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title                           "O2 to 300 °C"
    -initial_solutions                     false
    -connect_simulations                   false
    -plot_concentration_vs                 x
    -start
10 IF SIM_NO <29 THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("O2")
    -end
    -active                                true
SOLUTION_SPECIES
H+ + WO4-2 = HWO4-
    log_k      3.520298
    -analytical_expression 2.7893009 -0.0018714 0 0 0 1.45e-005
HWO4- + Na+ = NaHWO4
    log_k      -2.79467
    -analytical_expression -3.1082891 -0.0032713 0 0 0 1.45e-005
Na+ + WO4-2 = NaWO4-
    log_k      0.91875
    -analytical_expression 1.3582529 -0.0056482 0 0 0 1.4e-005
H+ + HWO4- = H2WO4
    log_k      5.638155
    -analytical_expression 14.398234 -0.040413 0 0 0 3.7e-005
END

TRANSPORT
    -cells                                25
    -time_step                            86 # seconds
    -lengths                              25*0.01
    -dispersivities                       25*0.001
    -correct_disp                          true

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    25 25 in 1 steps
REACTION_PRESSURE 1-25
    1 1 in 1 steps
END

TRANSPORT
    -lengths                              25*0.01
    -dispersivities                       25*0.001
    -initial_time                          86 # seconds

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    36 36 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
    500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
    -lengths                              25*0.01
    -dispersivities                       25*0.001
    -initial_time                          172 # seconds

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    47 47 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
    500 500 in 1 steps

```

END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 258 # seconds

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
58 58 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 344 # seconds

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
69 69 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 430 # seconds

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
80 80 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 516 # seconds

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
91 91 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 602 # seconds

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
102 102 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT

---

```
-lengths                25*0.01
-dispersivities          25*0.001
-initial_time            688 # seconds

REACTION_TEMPERATURE 1-25
  113 113 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
  -lengths                25*0.01
  -dispersivities          25*0.001
  -initial_time            774 # seconds

REACTION_TEMPERATURE 1-25
  124 124 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
  -lengths                25*0.01
  -dispersivities          25*0.001
  -initial_time            860 # seconds

REACTION_TEMPERATURE 1-25
  135 135 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
  -lengths                25*0.01
  -dispersivities          25*0.001
  -initial_time            946 # seconds
  -print_cells             1-25
  -punch_cells             1-25

REACTION_TEMPERATURE 1-25
  146 146 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
  -lengths                25*0.01
  -dispersivities          25*0.001
  -initial_time            1032 # seconds
  -print_cells             1-25
  -punch_cells             1-25

REACTION_TEMPERATURE 1-25
  157 157 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END
```

---

```
TRANSPORT
  -lengths          25*0.01
  -dispersivities   25*0.001
  -initial_time     1118 # seconds
  -print_cells      1-25
  -punch_cells      1-25
```

```
REACTION_TEMPERATURE 1-25
  168 168 in 1 steps
```

```
REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END
```

```
TRANSPORT
  -lengths          25*0.01
  -dispersivities   25*0.001
  -initial_time     1204 # seconds
  -print_cells      1-25
  -punch_cells      1-25
```

```
REACTION_TEMPERATURE 1-25
  179 179 in 1 steps
```

```
REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END
```

```
TRANSPORT
  -lengths          25*0.01
  -dispersivities   25*0.001
  -initial_time     1290 # seconds
  -print_cells      1-25
  -punch_cells      1-25
```

```
REACTION_TEMPERATURE 1-25
  190 190 in 1 steps
```

```
REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END
```

```
TRANSPORT
  -lengths          25*0.01
  -dispersivities   25*0.001
  -initial_time     1376 # seconds
  -print_cells      1-25
  -punch_cells      1-25
```

```
REACTION_TEMPERATURE 1-25
  201 201 in 1 steps
```

```
REACTION_PRESSURE 1-25
  500 500 in 1 steps
END
```

```
TRANSPORT
  -lengths          25*0.01
  -dispersivities   25*0.001
  -initial_time     1462 # seconds
  -print_cells      1-25
  -punch_cells      1-25
```

---

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
212 212 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 1548 # seconds  
-print\_cells 1-25  
-punch\_cells 1-25  
-warnings false

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
223 223 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 1634 # seconds

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
234 234 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 1720 # seconds

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
245 245 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001  
-initial\_time 1806 # seconds  
-print\_cells 1-25  
-punch\_cells 1-25

REACTION\_TEMPERATURE 1-25  
256 256 in 1 steps

REACTION\_PRESSURE 1-25  
500 500 in 1 steps  
END

TRANSPORT  
-lengths 25\*0.01  
-dispersivities 25\*0.001

---

```

    -initial_time      1892 # seconds
    -print_cells       1-25
    -punch_cells       1-25

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    267 267 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
    500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
    -lengths          25*0.01
    -dispersivities   25*0.001
    -initial_time      1978 # seconds
    -print_cells       1-25
    -punch_cells       1-25

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    278 278 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
    500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
    -lengths          25*0.01
    -dispersivities   25*0.001
    -initial_time      2064 # seconds
    -print_cells       1-25
    -punch_cells       1-25

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    289 289 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
    500 500 in 1 steps
END

TRANSPORT
    -time_step         102 # seconds
    -lengths          25*0.01
    -dispersivities   25*0.001
    -initial_time      2150 # seconds
    -print_cells       1-25
    -punch_cells       1-25

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    300 300 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
    500 500 in 1 steps
END

TITLE Reaction
TRANSPORT
    -shifts            63
    -time_step         172 # seconds
    -lengths          25*0.01
    -dispersivities   25*0.001
    -thermal_diffusion 2    0
    -initial_time      2252 # seconds

```



```

    -print_cells          1-25
    -punch_cells          1-25
    -warnings              true

REACTION_TEMPERATURE 1-25
    300 300 in 1 steps

REACTION_PRESSURE 1-25
    500 500 in 1 steps
USER_GRAPH 13 WO4
    -headings              WO4
    -axis_titles            "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title            "WO4"
    -initial_solutions      false
    -connect_simulations    false
    -plot_concentration_vs  x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20   IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("WO4-2")
30 NEXT i
    -end
    -active                  true
USER_GRAPH 14 HWO4-
    -headings              HWO4-
    -axis_titles            "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title            "HWO4-"
    -initial_solutions      false
    -connect_simulations    false
    -plot_concentration_vs  x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20   IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("HWO4-")
30 NEXT i
    -end
    -active                  true
USER_GRAPH 15 NaHWO4
    -headings              NaHWO4
    -axis_titles            "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title            "NaHWO4"
    -initial_solutions      false
    -connect_simulations    false
    -plot_concentration_vs  x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20   IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("NaHWO4")
30 NEXT i
    -end
    -active                  true
USER_GRAPH 16 NaWO4-
    -headings              NaWO4-
    -axis_titles            "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title            "NaWO4-"
    -initial_solutions      false
    -connect_simulations    false
    -plot_concentration_vs  x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20   IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("NaWO4-")
30 NEXT i
    -end
    -active                  true
USER_GRAPH 17 H2WO4
    -headings              H2WO4

```

```

        -axis_titles           "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
        -chart_title           "H2WO4"
        -initial_solutions      false
        -connect_simulations    false
        -plot_concentration_vs  x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20 IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, MOL("H2WO4")
30 NEXT i
    -end
        -active                true
USER_GRAPH 18 Ca
    -headings                  Ca
    -axis_titles                "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title                "Ca"
    -initial_solutions          false
    -connect_simulations        false
    -plot_concentration_vs      x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20 IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Ca")
30 NEXT i
    -end
        -active                true
USER_GRAPH 19 Na
    -headings                  Na
    -axis_titles                "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title                "Na"
    -initial_solutions          false
    -connect_simulations        false
    -plot_concentration_vs      x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20 IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Na")
30 NEXT i
    -end
        -active                true
USER_GRAPH 20 Si
    -headings                  Si
    -axis_titles                "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title                "Si"
    -initial_solutions          false
    -connect_simulations        false
    -plot_concentration_vs      x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20 IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Si")
30 NEXT i
    -end
        -active                true
USER_GRAPH 21 Fe
    -headings                  Fe
    -axis_titles                "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
    -chart_title                "Fe"
    -initial_solutions          false
    -connect_simulations        false
    -plot_concentration_vs      x
    -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20 IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("Fe")
30 NEXT i
    -end
        -active                true

```

```

USER_GRAPH 22 pH
  -headings          pH
  -axis_titles        "Cells" "pH" ""
  -chart_title        "pH"
  -initial_solutions  false
  -connect_simulations false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20   IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, -LA("H+")
30 NEXT i
  -end
  -active            true
USER_GRAPH 23 Eh
  -headings          Eh
  -axis_titles        "Cells" "Eh [mV]" ""
  -chart_title        "Eh"
  -initial_solutions  false
  -connect_simulations false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20   IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, (-LA("e-"))*59.3
30 NEXT i
  -end
  -active            true
USER_GRAPH 24 O2
  -headings          O2
  -axis_titles        "Cells" "Molality [mol/kgw]" ""
  -chart_title        "O2"
  -initial_solutions  false
  -connect_simulations false
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 FOR i=1 TO 63 STEP 7
20   IF STEP_NO = i THEN PLOT_XY CELL_NO, TOT("O(0)")
30 NEXT i
  -end
  -active            true
END

```